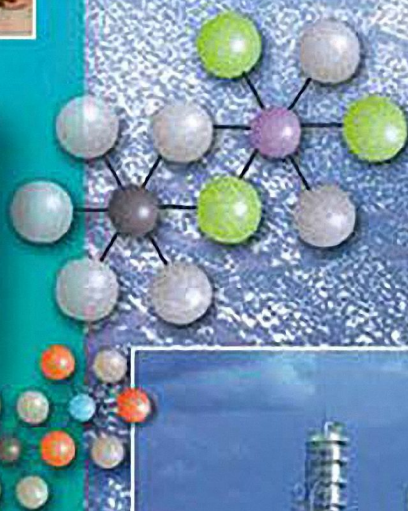
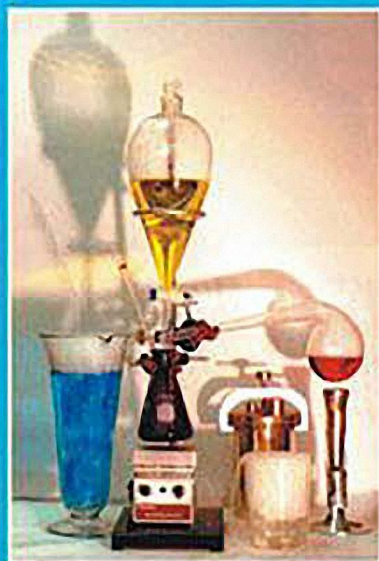


ХИМИЯ

А.И. Горбунов
Г.Г. Филиппов
В.И. Федин



Издательство МГТУ
им. Н.Э. Баумана

А.И. Горбунов, Г.Г. Филиппов,
В.И. Федин

ХИМИЯ

*Допущено Научно-методическим советом по химии
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по техническим направлениям
и специальностям*

Москва
Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана
2007

УДК 541(075.8)

ББК 24.1

Г67

Рецензенты:

кафедра химии Российского государственного
геологоразведочного университета им. Серго Орджоникидзе
(зав. кафедрой, канд. хим. наук, доц. А.Н. Скачков);
член-кор. РАН *А.М. Чекмарев*;
д-р техн. наук, проф. *С.Н. Соловьев*

Горбунов А.И., Филиппов Г.Г., Федин В.И.

Г67 Химия: Учеб. пособие / Под ред. А.И. Горбунова. – М.: Изд-во
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 688 с.: ил.

ISBN 978-5-7038-3018-5

Материал изложен в соответствии с теоретическими разделами курса лекций по химии, читаемых в МГТУ им. Н.Э. Баумана студентам 1-го и 2-го курсов. Все темы рассмотрены с современной точки зрения и пояснены решениями типовых задач. В приложении представлен справочный материал, необходимый для решения задач.

Для студентов технических университетов и вузов. Может быть полезно аспирантам и преподавателям.

УДК 541(075.8)

ББК 24.1

© А.И. Горбунов, Г.Г. Филиппов,
В.И. Федин, 2007

© Оформление. Издательство
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007

ISBN 978-5-7038-3018-5

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
От авторов	9
Введение	12
1. Химия и научно-технический прогресс	12
2. Основные законы и понятия химии	14
3. Количество вещества – основная переменная величина в химии	23
ЧАСТЬ I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В СВЕТЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ	31
Глава 1. Строение атома	33
1.1. Квантовая механика стационарных состояний	33
1.2. Атом водорода	46
1.3. Многоэлектронные атомы	55
Глава 2. Периодический закон и Периодическая система Д.И. Менделеева	66
2.1. Периодическая система Д.И. Менделеева и электроотрицательность атомов химических элементов	68
2.2. Закон. Система. Таблицы	77
Глава 3. Химическая связь и строение молекул	84
3.1. Метод молекулярных орбиталей	87
3.2. Метод валентных связей	99
Глава 4. Межмолекулярное взаимодействие	109
4.1. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие	109
4.2. Водородная связь	114
Глава 5. Структура и электронное строение веществ в конденсированном состоянии (кристаллы и жидкости)	118
5.1. Химическая связь и структура твердых тел	120
5.2. Зонная теория электронного строения твердых тел	132
ЧАСТЬ II. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ	141
Глава 6. Основные понятия и законы термодинамики	143
6.1. Температура и теплота (нулевой закон термодинамики)	143
6.2. Система, состояние, процесс	148

6.3. Внутренняя энергия и энтропия (первый и второй законы термодинамики)	153
6.4. Третий закон термодинамики (расчет абсолютной энтропии вещества)	166
Глава 7. Термодинамические потенциалы	170
7.1. Фундаментальное уравнение и термодинамические потенциалы	170
7.2. Термодинамические потенциалы для систем с переменным количеством вещества	174
7.3. Химический потенциал как молярная энергия Гиббса	179
Глава 8. Тепловые эффекты химических превращений	184
8.1. Тепловой эффект в стандартных условиях	185
8.2. Зависимость теплового эффекта от температуры (уравнение Кирхгофа)	189
Глава 9. Химическое равновесие	194
9.1. Изменение энергии Гиббса в химической реакции	194
9.2. Стандартная константа равновесия химической реакции (изотерма Вант-Гоффа)	198
9.3. Зависимость стандартной константы равновесия от температуры	204
9.4. Расчет равновесного состава химической реакции. Правила смещения равновесия	207
9.5. Химическое равновесие в гетерогенных системах	214
Глава 10. Кинетика химических превращений	217
10.1. Основные понятия химической кинетики	218
10.2. Интегральные формы кинетических уравнений	228
10.3. Зависимость скорости реакции от температуры: теория и эксперимент	238
10.4. Кинетика цепных реакций	245
10.5. Каталитические реакции	251
ЧАСТЬ III. РАСТВОРЫ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	259
Глава 11. Термодинамика растворов	261
11.1. Идеальные растворы	261
11.2. Реальные растворы	266
11.3. Твердые растворы и эвтектические смеси. Диаграммы плавокости бинарных сплавов	269
Глава 12. Растворы неэлектролитов	276
12.1. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворителя	278
12.2. Осмотическое давление растворителя	282

Глава 13. Растворы электролитов	286
13.1. Термодинамика растворов электролитов	288
13.2. Электрические свойства растворов электролитов	298
Глава 14. Химические реакции в растворах электролитов	304
14.1. Кислотно-основные реакции	305
14.2. Окислительно-восстановительные реакции	316
Глава 15. Коллоидные растворы и дисперсные системы	334
15.1. Основные понятия и виды дисперсных систем	334
15.2. Элементы термодинамики и кинетики дисперсных систем	337
ЧАСТЬ IV. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	341
Глава 16. Электродные процессы в гальванических элементах	343
16.1. ЭДС гальванического элемента и электродные потенциалы	346
16.2. Уравнение Нернста для гальванического элемента и электродных потенциалов	351
16.3. Кинетика электродных процессов в гальванических элементах	360
16.4. Гальванические элементы как химические источники тока	368
Глава 17. Электродные процессы при электролизе	375
17.1. Количественные соотношения при электролизе. Законы Фарадея	376
17.2. Кинетика электродных процессов при электролизе	377
17.3. Области применения электролиза	382
Глава 18. Коррозия и защита металлов	386
18.1. Химическая коррозия	389
18.2. Электрохимическая коррозия	393
18.3. Защита от коррозии	401
ЧАСТЬ V. ХИМИЯ, СВОЙСТВА И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕМЕНТОВ	407
Глава 19. s-элементы 1 и 2 групп	409
19.1. Водород	410
19.2. s-элементы 1 группы (щелочные металлы)	416
19.3. s-элементы 2 группы	433
Глава 20. f-элементы	451
20.1. Лантаноиды (4f-элементы)	453
20.2. Actиноиды (5f-элементы)	456

Глава 21. <i>d</i> -элементы 3–12 групп	461
21.1. Ранние <i>d</i> -элементы 3–7 групп	462
21.2. Поздние <i>d</i> -элементы 8–10 групп	496
21.3. <i>d</i> -элементы 11–12 групп	518
Глава 22. <i>p</i> -элементы	538
22.1. Ранние <i>p</i> -элементы 13–15 групп	539
22.2. Поздние <i>p</i> -элементы 16–17 групп	606
Глава 23. Благородные газы 18 группы	641
Приложение	646
П.0. Основные обозначения физико-химических величин	646
П.1. Физико-химические константы	649
П.2. Электронные конфигурации элементов в основном состоянии	650
П.3. Атомные массы элементов (A_r) и энергия сродства атомов к электрону ($E_A = -\Delta H$)	654
П.4. Энергия ионизации (I_1), электроотрицательность (χ) и ковалентный радиус (r) атомов элементов	658
П.5. Термодинамические свойства веществ и ионов (в водных растворах) при 298,15 К	661
П.6. Константы диссоциации ($K_{д,с}$) слабых электролитов в водном растворе при 298,15 К	667
П.7. Произведение растворимости (ПР) веществ в воде при 298,15 К	668
П.8. Константы нестойкости (K_N) комплексных ионов (ML_n) в водном растворе при 298,15 К	669
П.9. Стандартные электродные и окислительно-восстановительные потенциалы (φ°) в водных растворах при 298,15 К	670
Ответы на задачи для самостоятельного решения	673
Список литературы	675
Предметный указатель	676

ПРЕДИСЛОВИЕ

Необходимость изучения химии студентами, обучающимися по техническим направлениям и техническим специальностям, едва ли нуждается в обосновании. В данном учебном пособии изложен основной материал по курсу химии для бакалавров (студентов 1–2-го курсов) технических направлений и специальностей высших учебных заведений с учетом Примерной программы дисциплины «Химия», охватывающей более 25 технических направлений высшей школы России. Авторы учли перспективу поэтапного вхождения отечественного образования в Болонский процесс и расширения учебных и научных контактов отечественных студентов и будущих специалистов с зарубежными коллегами. Основные особенности настоящего учебного пособия в отличие от многих ранее изданных коротко можно свести к следующему.

Во-первых, пособие охватывает весьма обстоятельно теоретические, фундаментальные разделы курса химии (части I–IV) в соответствии с современным состоянием определенных разделов как химии, так и физики. Авторы не только не ограничились изложением основных понятий и закономерностей химии и химических процессов, но в большинстве разделов привели решение конкретных задач или проиллюстрировали практическими примерами. Многие из этих разделов представляют собой существенно переработанные аналогичные по тематике части ранее изданного в МГТУ им. Н.Э. Баумана (2001 г. и 2003 г.) учебника для технических университетов – «Теоретические основы общей химии». Авторы избежали весьма простого, иногда используемого в учебной литературе приема: «изложение на пальцах», что не всегда позволяет решать целевые задачи.

Во-вторых, терминология и обозначения тех или иных физико-химических величин представлены с учетом рекомендаций международной организации ИЮПАК. Поэтому авторы фактически в

числе первых в отечественной литературе отразили весьма обширный современный материал по химии и химико-технологическим аспектам химических элементов (часть V) с учетом длиннопериодного варианта Периодической таблицы Д.И. Менделеева; о необходимости такого подхода в отечественной литературе по химии неоднократно упоминалось. Авторскому коллективу удалось создать достаточно компактный курс химии для технических университетов, сочетающий в себе доступность изложения с необходимым научным уровнем.

Ценно, что все авторы учебного пособия реально работали многие годы в различных областях прикладной химии. Это наложило определенный отпечаток – химия излагается «из первых рук, а не через посредника». Некоторые из авторов (проф., д-р хим. наук А.И. Горбунов и проф., д-р техн. наук В.И. Федин) имеют также многолетний опыт преподавания химии и некоторых химических дисциплин в ряде высших учебных заведений России.

Общее научное редактирование учебного пособия проведено крупным отечественным ученым заслуженным деятелем науки и техники РСФСР, лауреатом Государственной премии СССР, профессором, академиком РАЕН А.И. Горбуновым.

Есть все основания полагать, что учебное пособие будет востребовано студентами, преподавателями, аспирантами технических университетов, специалистами в области техники, сталкивающимися с общими вопросами химии, а также преподавателями химии средних учебных заведений, колледжей и гимназий и в целом будет способствовать делу развития естественнонаучного образования в нашей стране.

Академик *Б.Ф. Мясоедов*

ОТ АВТОРОВ

При подготовке в высшей школе квалифицированных специалистов в области техники и технологий одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин является химия. К настоящему времени химия, в определенной мере как экспериментальная наука, обогатилась большим объемом фактологического материала. Достаточно сказать, что число открытых химических элементов уже давно превысило 100 (весьма обширные исследования последних лет позволили синтезировать элементы с порядковыми номерами 114–118 – «предгорье» области стабильности), а во времена Д.И. Менделеева число элементов не превышало 63. Если учесть сочетание разных элементов при образовании тех или иных химических соединений, то становится очевидным, какое обширное «химическое море» представляет химия.

Поэтому в преподавании курса химии всегда стоит сложная двойственная задача – при ограниченном объеме часов дать «достаточный» материал с учетом современного состояния науки, чтобы будущие специалисты после окончания вуза (через 4–5 лет) не оказались с архаичным уровнем знаний в этой области.

Данный курс предназначен для подготовки бакалавров технических направлений высших учебных заведений. При его написании учтен опыт использования учебника «Теоретические основы общей химии» (Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001, 2003 гг.), в число авторов которого входили некоторые из нас. Следует заметить, что теоретические разделы (в основном II–IV частей) по сравнению с упомянутыми выше изданиями существенно переработаны и значительно сокращены по объему (в 1,5 раза, особенно разделы, посвященные электрохимическим процессам). По возможности из них исключены несущественные детали, фактический рецептурно-описательный материал, заметно обновлен и скорректирован материал справочного характера в Приложении. Учтена современная

тенденция синергетического процесса преподавания в высшей школе в последние годы. Авторы в определенной мере придерживались рекомендаций Международного союза теоретической (чистой) и прикладной химии (ИЮПАК) в части терминологии и обозначений, что будет способствовать укреплению контактов будущих российских специалистов и студентов с зарубежными коллегами. Основное внимание в теоретических разделах учебного пособия отведено строению вещества в свете квантовой теории атомов и молекул (часть I), термодинамике и кинетике химических превращений (часть II). Отдельную главу авторы посвятили Периодическому закону Д.И. Менделеева, в ней наряду с традиционным материалом (периодичность свойств элементов, электроотрицательность) содержится и факультативный материал – новая количественная формулировка Периодического закона на основе квантовой теории атома.

В части II конкретным приложениям термодинамики к химическим процессам (тепловые эффекты, равновесие) посвящены гл. 6 и 7, содержащие простое неформальное изложение некоторых общих вопросов классической термодинамики. В гл. 10 кинетические уравнения реакций первого и второго порядка выводятся из одного общего выражения, справедливого для реакций любого порядка. Там же достаточно подробно рассмотрены примеры сложных реакций, идущих с участием промежуточных веществ.

К особенностям части III следует отнести включение в нее гл. 14 – «Химические реакции в растворах электролитов», содержащей в том числе рассмотрение окислительно-восстановительных реакций безотносительно к их использованию в электрохимии. Наличие этой главы позволяет в части IV сразу же приступить к изучению электродных процессов в гальванических элементах, а затем и при электролизе. В гл. 18 помимо электрохимической коррозии рассмотрены и другие ее виды, а также способы защиты от коррозии.

Оригинальные научно-методические подходы авторов по систематике элементов, электроотрицательности, редокс-реакциям и некоторые другие нашли отражение в предшествующих главах пособия.

Часть V – «Химия, свойства и химико-технологические аспекты элементов» – в отличие от многих отечественных учебников изложена с учетом длиннопериодного варианта современной

Периодической таблицы Д.И. Менделеева (7 периодов и 18 групп). В связи с этим пришлось отказаться от привычных, но устаревших терминов, таких как главные и побочные подгруппы, типические элементы и др. В основе классификации элементов фигурируют s -, p -, d -, f -электронные конфигурации.

При изложении материала авторы пытались теоретические выкладки иллюстрировать конкретными практическими примерами, в результате чего удалось избежать увеличения объема учебного пособия, исключив выделение самостоятельных разделов по решению задач. В конце каждой части для лучшего усвоения материала предлагаются либо контрольные вопросы, либо типовые задачи.

Учебное пособие включает в себя Введение, пять взаимосвязанных частей и Приложение в виде соответствующих таблиц. Введение, главы 1–10, 11–14, 16–18 написаны А.И. Горбуновым и Г.Г. Филипповым; главы 19–23 – В.И. Фединым. При компоновке обширного материала по химии элементов также принимал участие А.И. Горбунов, а техническую помощь в оформлении этой части оказал сотрудник ФГУП ФНПЦ НИИПХ М.С. Назаров; глава 15 написана А.И. Горбуновым, которым составлены таблицы Приложения и проведено общее научное редактирование.

Хотя учебное пособие в основном предназначено для студентов 1–2-го курсов высших учебных заведений с техническим и технологическим уклоном, оно может также представлять интерес для аспирантов и специалистов, связанных с некоторыми общими теоретическими вопросами химии и химии элементов, и для преподавателей средних учебных заведений.

Авторы выражают искреннюю благодарность компании ООО «Евразхолдинг» (вице-президенту П.С. Татьянину) за финансовую поддержку данного издания. Авторы благодарны коллективу кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана, зав. кафедрой Г.Н. Фадееву, доценту И.В. Татьяниной за активную поддержку. Были учтены ценные критические замечания доцента А.М. Голубева по материалу гл. 5.

Авторы будут признательны всем, кто выскажет полезные критические замечания, направленные на улучшение учебного пособия. Замечания можно направлять по адресу: 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.

ВВЕДЕНИЕ

Знания человека о самом себе и об окружающем его мире после научной революции XVII в., связанной с именами Галилея и Ньютона, постепенно составили несколько различных естественнонаучных дисциплин. Такое разделение естественных наук на физические и биологические, а физических наук, в свою очередь, – на физику и химию, позволило выделить во все возрастающем объеме научных знаний более обозримые части. В то же время не следует забывать, что представления, методы и применения различных наук взаимосвязаны. В этом отношении химия играет главную роль среди фундаментальных естественных наук, так как в любой сфере человеческой деятельности, связанной с какими-либо проявлениями материального мира, неизбежно приходится сталкиваться с химическими свойствами различных веществ – способностью взаимодействовать с другими веществами, а также с изменением указанных свойств при изменении температуры, давления и других внешних факторов. Центральное место химии в системе естественных наук хорошо охарактеризовал лауреат Нобелевской премии по химии Л. Полинг: «Химики – это те, кто на самом деле понимают мир».

1. Химия и научно-технический прогресс

В современной научно-технической деятельности химия играет исключительно важную роль. Нет ни одной отрасли промышленного производства, не связанной в той или иной степени с применением химии, будь то непосредственное использование химических превращений в основном технологическом процессе или очистка промывных и сточных вод, утилизация отходов производства. Существо дела состоит в том, что лишь подвергая исходное природное сырье (дерево, руды, нефть, газ и др.) химической переработке, удастся получить необходимые для сельского хозяйства удобрения,

металлы для промышленности, горюче-смазочные материалы для транспорта, полимеры и пластические массы, лаки и краски, лекарственные вещества, моющие средства и т. д.

Среди природных и получаемых искусственно материалов особое место занимают твердые вещества. Например, освоение космического пространства немыслимо без создания специальных сплавов и керамических покрытий, устойчивых в жестких условиях входа летательных аппаратов в атмосферу планет и разнообразных радиационных воздействий. Проблема сохранения и восстановления природной среды не может быть успешно решена, если не будут созданы материалы, достаточно эффективные для очистки атмосферы и сточных вод. Ими могут быть катализаторы окисления продуктов неполного сгорания топлива, твердые электролиты, выступающие в роли электрохимических фильтров промывных вод, и др. Наконец, современное приборостроение невозможно представить без применения твердотельной электроники, базирующейся на широком использовании полупроводников, ферритов и сегнетоэлектриков.

Фундаментом науки о материалах, несомненно, являются физика и химия твердого тела. Физика твердого тела концентрирует внимание на физических свойствах, обусловленных как упорядочением, присущим твердотельному состоянию, так и возможными микро- и макронарушениями указанного порядка. Что касается химии твердого тела, то она располагает собственным арсеналом средств, который может и должен быть использован при изучении существующих и создании новых материалов, обладающих необходимым комплексом свойств.

Этот арсенал в первую очередь составляют:

- 1) учение о периодичности свойств химических элементов и их соединений;
- 2) теория химической связи;
- 3) химическая термодинамика и учение о гетерогенных равновесиях;
- 4) учение о химических процессах в неравновесных условиях (химическая кинетика);
- 5) химия поверхности и электрохимические процессы.

В связи с этим студенты машиностроительных, приборостроительных, материаловедческих и других технических специальностей должны прослушать курс общей химии, содержащий как минимум

перечисленные выше темы. Несомненно, нельзя стать квалифицированным специалистом в области технических наук и тем более творческой и способной к усвоению знаний личностью, не овладев основными химическими идеями и понятиями, так как химия помимо связи с профессиональными задачами представляет собой неотъемлемую часть общечеловеческой культуры.

2. Основные законы и понятия химии

Химия – это наука о свойствах веществ и их превращениях; она включает в себя законы и принципы, описывающие эти превращения, а также представления и теории, позволяющие дать им объяснение.

Почему в этом определении нужно отдельно указать на «законы и принципы» и отдельно на «представления и теории»? Существо дела состоит в том, что законы и принципы были установлены в химии на основе непосредственно измеряемых величин, таких, как объемы газообразных и жидких веществ, малые массовые количества вещества, температуры, давления, т. е., по современной терминологии, на макроскопическом уровне. Таковы установленные в начале XIX в. законы постоянства состава, кратных отношений, простых объемных отношений, первый и второй законы термодинамики, закон действующих масс и др. Чтобы объяснить эти законы, нужны представления и теории, оперирующие понятиями более глубокого, чем макроскопический, уровня, каковым в химии является уровень атомов и молекул. Уже одно представление о том, что химический элемент – это совокупность атомов одного сорта, а химическое соединение может быть образовано атомами различных элементов, совместно с концепцией неуничтожимости атомов сразу же объясняет законы постоянства состава и кратных отношений.

Действительно, закон постоянства состава (Ж.-А. Пруст, 1799) утверждает, что **всякое химическое соединение, независимо от способа его получения, всегда содержит определенные элементы с одинаковым отношением масс.** Если же предположить, например, для случая бинарного соединения АВ, что оно образуется в результате связывания каждого атома элемента А с другим атомом В и что масса атома А в четыре раза больше, чем масса атома В, то очевидно, что соединение АВ содержит точно

четыре части А и одну часть В. Другими словами, если признать атомное строение, то из этого положения закон постоянства состава вытекает как естественное следствие. То же самое можно сказать и о законе кратных отношений (Дж. Дальтон, 1803), согласно которому, если два элемента образуют друг с другом несколько различных химических соединений, то в этих соединениях массы рассматриваемых элементов относятся друг к другу как небольшие целые числа. Это положение очевидно для веществ молекулярного строения. Например, рассмотрим содержание углерода и кислорода в оксиде углерода CO и в диоксиде углерода CO_2 (табл. В1).

Таблица В1

Количественный состав и соотношение между массой кислорода и углерода в молекулах CO и CO_2

Соединение	Состав, % (мас.)		Отношение массы кислорода к массе углерода	
	Углерод	Кислород	в дробях	в целых числах
Оксид углерода	42,88	57,12	1,33	4:3
Диоксид углерода	27,29	72,71	2,66	8:3

Как следует из табл. В1, при образовании CO 3 массовые части углерода соединяются с 4 массовыми частями кислорода, а при образовании CO_2 – те же 3 части углерода соединяются с 8 частями кислорода. Эти результаты полностью объясняются представлениями о числе атомов в этих двух молекулах, если предположить, что отношение масс атомов кислорода и углерода равно 4:3.

С законом кратных отношений тесно связан закон простых объемных отношений (Ж.-Л. Гей-Люссак, 1805): **объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.** Для объяснения этого закона А. Авогадро (1811) предположил, что в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одно и то же число молекул.

Однако уровня атомов и молекул недостаточно для объяснения Периодического закона Д.И. Менделеева и такого основного хими-

ческого понятия, как «химическая связь». Для их объяснения необходимо перейти на уровень ядер и электронов, с точки зрения которого все изучаемые химией формы существования вещества – атомы, молекулы, радикалы, молекулярные комплексы, координационные соединения, комплексы с водородной связью, донорно-акцепторные комплексы, нанокластеры – рассматриваются как различные объединения ядер и электронов.

Такого рода иерархия уровней, в которой каждый из последующих служит для объяснения предыдущего, является, вообще говоря, характерной чертой современной естественно-научной картины мира. В первом приближении поведение материальных объектов, изучаемых физикой, химией и биологией, объясняется на основе цепочки уровней, показанной на рис. В1.



Рис. В1. Схема уравнений макроскопических тел

Последний из перечисленных на этой схеме уровней – уровень адронов и лептонов – необходим для объяснения структуры атомных ядер и ядерных превращений. На этом уровне субатомные частицы классифицируются по типам взаимодействий, в которых они могут участвовать. Лептоны – это частицы, участвующие в так называемом *слабом взаимодействии*, ответственном за нестабильность ядер, и еще в более слабом *гравитационном взаимодействии*. Заряженные лептоны помимо этого участвуют в *электромагнитном взаимодействии*. В число четырех хорошо изученных лептонов входят *электрон*, *мюон* и два типа *нейтрино* – электронное нейтрино и мюонное нейтрино. Адроны образуют другой класс частиц, которые участву-

ют в сильном ядерном взаимодействии (само название «адроны» означает сильно взаимодействующие частицы). Адроны подразделяются на две подгруппы: барионы (протон, нейтрон, гипероны) и мезоны.

Схему уровней можно продолжить еще, добавив к ней уровень кварков. Этот уровень не используется для объяснения химических явлений, но природа вокруг нас обусловлена его существованием, так как протоны и нейтроны, входящие в состав атомных ядер, образованы из кварков. Силы взаимодействия между кварками называют «цветными». Кварки комбинируются между собой таким образом, что получаются «бесцветные» нейтроны и протоны, точно так же, как при комбинировании электрически заряженных электронов и ядер получаются электрически нейтральные атомы. Аналогично «остаточному» электрическому полю, имеющемуся вне нейтральных атомов, которое заставляет объединяться их в молекулы, «остаточное цветное поле», имеющееся вне протонов и нейтронов, проявляется в виде ядерных сил, которые связывают ядра.

При движении от верхних уровней схемы к нижним речь не идет о редукции (сводимости) биологии к химии, а химии к физике и тем самым к потере специфичности, самостоятельности данных наук. Напротив, это ни что иное, как использование фундаментальных законов более глубоких уровней с целью теоретического объяснения качественной специфичности верхних уровней. В качестве важного для химии примера рассмотрим в этой связи эволюцию представлений об атомных массах.

Как мы видели при обсуждении закона кратных отношений, процентный массовый состав химического соединения позволяет сделать определенные выводы об относительных массах атомов. Например, если исходить из экспериментального факта, что 100 г воды содержат 88,88 г кислорода и 11,12 г водорода, то можно рассуждать следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{масса 1 атома кислорода} \times \text{число атомов кислорода в 100 г воды} &= \\ &= 88,88 \text{ г;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{масса 1 атома водорода} \times \text{число атомов водорода в 100 г воды} &= \\ &= 11,12 \text{ г.} \end{aligned}$$

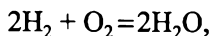
Переходя к отношению этих двух выражений, найдем

$$\frac{88,88}{11,12} = \left(\frac{\text{масса 1 атома кислорода}}{\text{масса 1 атома водорода}} \right) \times \left(\frac{\text{число атомов кислорода}}{\text{число атомов водорода}} \right).$$

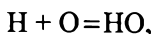
Принимая, как и Дальтон, что отношение числа атомов кислорода к числу атомов водорода в воде равно 1, т. е. что химическая формула воды записывается как HO , получаем

$$\frac{\text{масса 1 атома кислорода}}{\text{масса 1 атома водорода}} = 8.$$

Ошибочность этого вывода исправил Авогадро (1811), который на основании опытов Гей-Люссака (1808) предложил правильную формулу воды – H_2O . Действительно, Гей-Люссак установил, что при температуре выше 100°C два объема водорода соединяются с одним объемом кислорода, в результате чего получаются два объема водяного пара. Следовательно, логично предположить, что в каждом элементарном акте реакции возникают две молекулы воды, а молекулы водорода и кислорода содержат по два атома. Так мы приходим к правильной записи реакции:



а не к записи по Дальтону:



которая противоречит результатам опытов Гей-Люссака.

Таким образом, для установления относительных масс атомов недостаточно знать количественный состав вещества – нужна также его правильная молекулярная формула. Например, приняв, что формула воды – HO , для относительной массы кислорода получим значение 8, а исходя из формулы H_2O найдем правильное значение 16. Осознание необходимости этих двух составляющих для определения относительных атомных масс происходило очень медленно. Лишь в 1826 г. Й.Я. Берцелиус опубликовал таблицу относительных атомных масс, достаточно близких к современным значениям. Он же предложил в качестве единицы сравнения использовать массу атома кислорода, а не водорода. Шкала масс, основанная на этом предложении, получила название «химической». В этой шкале

$$\text{относительная атомная масса элемента} = \frac{\text{масса атома элемента}}{1/16 \text{ массы атома кислорода}}.$$

В отличие от целочисленных значений относительных атомных масс, найденных Далтоном, эти величины в химической шкале часто являются дробными числами.

После создания масс-спектропического метода определения относительных атомных масс (Ф. Астон, 1919) было установлено, что большинство химических элементов является природной смесью нескольких изотопов – атомов, имеющих одинаковый заряд ядра, но разные относительные массы. Следовательно, относительные массы элементов – это лишь средние значения, зависящие от изотопного состава данного элемента. Это обстоятельство создало проблему уточнения химической шкалы, поскольку у кислорода нашлись три изотопа: кислород-16, кислород-18 и кислород-17. По предложению Астона была установлена «физическая» шкала относительных атомных масс:

$$\text{относительная атомная масса элемента} = \frac{\text{масса атома элемента}}{1/16 \text{ массы атома кислорода-16}}.$$

В физической шкале относительные массы всех изотопов получили значения, близкие к целым числам, отличаясь от них в ту или иную сторону лишь на небольшую величину, существенно меньшую 0,1. Это позволило Астону (1925) провозгласить так называемое правило целых чисел, согласно которому относительная масса атома A , элемента с зарядом ядра Z может быть выражена целым числом A , ближайшим к его относительной атомной массе и не-большой по сравнению с единицей величиной $\Delta(A, Z)$:

$$A_r(A, Z) = A + \Delta(A, Z). \quad (B1)$$

Астон назвал A «массовым числом», а $\Delta(A, Z)$ – «упаковочным коэффициентом».

Для объяснения установленного на уровне атомов правила Астона необходимо обратиться к самому нижнему уровню нашей схемы – уровню адронов и лептонов. Однако прежде всего доведем историю эволюции шкал относительных масс атомов до сегодняшнего дня. Существование двух шкал относительных атомных масс не устраивало как физиков, так и химиков. Физики справедливо указывали, что нельзя за единицу массы принимать среднюю массу естественной смеси изотопов кислорода, а химиков не устраивала физическая шкала, так как переход на эту шкалу повлек

бы за собой существенное увеличение атомных масс (в 1,000275 раза). К 1960 г. был найден компромисс, удовлетворивший обе стороны: международные организации как физиков, так и химиков согласились принять начиная с 1961 г. за стандарт относительной массы атомов атомную массу углерода-12. Коэффициент пересчета химической шкалы к углеродной равен 1,000043, т. е. практически не изменяет химической шкалы и в то же время, как этого хотели физики, новая шкала связана только с одним из изотопов, а не с их природной смесью, состав которой может изменяться от образца к образцу.

Вернемся теперь к правилу целых чисел Астона. По современным представлениям ядра атомов составлены из нуклонов – протонов и нейтронов – элементарных частиц, относящихся к классу адронов (см. рис. В1). Масса протона, выраженная в шкале атома углерода-12, составляет

$$1,00728 \times (1/12 \text{ массы атома углерода-12}) = 1,00728 \times 1 \text{ а.е.м.} = \\ = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ кг,}$$

где 1 а.е.м. – атомная единица массы, равная $1,6605 \cdot 10^{-27}$ кг.

Масса нейтрона больше и округленно равна $1,6749 \cdot 10^{-27}$ кг. Число протонов в ядре N_p соответствует атомному номеру и обозначается буквой Z . Число нейтронов в ядре записывают как N_n . Очевидно, что ближайшим целым числом к относительной атомной массе ядра конкретного атома является сумма числа протонов и нейтронов, составляющих это ядро, т. е. массовое число Астона. Совокупность атомов с определенными значениями Z и массового числа A называется *нуклидом*. Состав ядра принято обозначать верхним и нижним индексами перед символом химического элемента X . Например, запись ${}_Z^AX$ означает, что ядро содержит Z протонов, а число нейтронов найдется как разность $A - Z$. Так, запись ${}_7^{15}\text{N}$ обозначает ядро атома азота, содержащее 7 протонов и 8 нейтронов.

Что касается упаковочного коэффициента, входящего в формулу (В1), то он характеризует изменение массы, сопровождающее образование ядер по сравнению с массами свободных протонов и нейтронов. В настоящее время в ядерной физике этот эффект принято характеризовать не упаковочным коэффициентом, а так называемым дефектом массы $\Delta m_{\text{я}}$ – разностью между массами исходных частиц, составляющих данное ядро, и массой ядра, выраженной в

единицах энергии электронвольт (эВ) и его производных: килоэлектронвольт (кэВ) равен 10^3 эВ и мегаэлектронвольт (МэВ) равен 10^6 эВ. (1 эВ представляет собой энергию, приобретаемую электроном в электрическом поле с разностью потенциалов 1 В; $1\text{эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ Дж.)

Использование единиц энергии возможно вследствие того, что масса и энергия взаимосвязаны. Согласно специальной теории относительности Эйнштейна, энергия (E), масса (m) и скорость (v) свободной частицы объединены следующей формулой:

$$E = \frac{mc^2}{\left[1 - (v/c)^2\right]^{1/2}}, \quad (\text{B2})$$

где c – скорость света в вакууме, приближенно равная $2,998 \cdot 10^8$ м/с.

Из формулы (B2) видно, что в теории относительности энергия частицы не обращается в нуль, даже когда частица покоится, т. е. при $v=0$. Как следует из формулы (B2), энергия покоя E_0 пропорциональна массе:

$$E_0 = mc^2 \quad (v=0). \quad (\text{B3})$$

Например, 1 а.е.м. соответствует энергии

$$E_0 = mc^2 = \frac{(1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) (2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}} = 931,5 \text{ МэВ}.$$

Энергетические эквиваленты масс электрона, протона и нейтрона представлены в табл. B2.

Таблица B2

Масса некоторых элементарных частиц и атома водорода, выраженная в различных единицах измерения

Частица	Масса		
	кг	а.е.м.	МэВ
Электрон	$9,1094 \cdot 10^{-31}$	0,0005485	0,511
Протон	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,00728	938,28
Нейтрон	$1,6749 \cdot 10^{-27}$	1,00866	939,57
Атом ^1_1H	$1,6736 \cdot 10^{-27}$	1,00783	938,79

На основе этих величин легко рассчитать дефект массы при образовании ядра. Так, при объединении двух протонов с двумя нейтронами возникает ядро гелия с массой, равной 4,001506 а.е.м. Дефект массы Δm_α ядра гелия, следовательно, равен

$$\Delta m_\alpha = 2m_p + 2m_n - m_{\text{He}} = 0,030377 \text{ а.е.м.},$$

что эквивалентно выделению энергии

$$E_0 = \Delta m_\alpha c^2 = 0,030377 \cdot 931,5 = 28,3 \text{ МэВ},$$

или при расчете на 1 частицу – $28,3/4 = 7,1$ МэВ. Именно благодаря энергии происходящего на Солнце синтеза ядер гелия и возможна жизнь на нашей планете. По порядку величины эта энергия характерна для всех ядер за исключением самых легких и равна в среднем 8 МэВ на 1 частицу. Для сравнения укажем, что энергия, выделяемая при проведении химических реакций, например при горении угля, составляет лишь 4,2 эВ на 1 атом углерода. Это значение типично для величины энергии, выделяемой или поглощаемой при химических реакциях (в пределах 1...10 эВ), что на 6–7 порядков меньше энергии, выделяемой при образовании ядер. Поэтому химические процессы не затрагивают ядер.

Дефект массы, выраженный в энергетическом эквиваленте, называется полной энергией связи ядра $E_{\text{св}}$. Она показывает, какую энергию необходимо затратить, чтобы разделить ядро на составляющие его протоны и нейтроны. Если бы масса ядра гелия была в точности равна массе двух нейтронов и двух протонов, то ядро распалось бы самопроизвольно без сообщения ему дополнительной энергии. Для стабильности ядра его масса должна быть меньше массы составляющих его нуклонов. С использованием энергии связи масса ядра в энергетическом представлении может быть выражена формулой

$$m_\alpha c^2 = [Zm_p + (A - Z)m_n]c^2 - E_{\text{св}}, \quad (\text{B4})$$

а для энергии связи справедливо следующее соотношение, предложенное Вайцзекером (1935):

$$E_{\text{св}} = a_1 A - a_2 A^{2/3} - a_3 \frac{Z^2}{A^{1/3}} - a_4 \frac{(A - 2Z)^2}{A}, \quad (\text{B5})$$

где a_1, \dots, a_4 – коэффициенты, подбираемые по экспериментальным данным о массах ядер.

Таким образом, с привлечением понятий, связанных с уровнем адронов и лептонов, удастся представить всю информацию о массах атомов и ядер в компактном легкодоступном виде.

3. Количество вещества – основная переменная величина в химии

Как следует из § 2, каждому химическому элементу на основании определенных экспериментальных данных может быть поставлена в соответствие его *относительная атомная масса* A_r – средняя масса атома элемента при его природном изотопном составе, отнесенная к 1/12 массе нуклида углерода ^{12}C (индекс «r» от лат. *relativus* – относительный). Например, изотопный состав природного хлора, как установлено масс-спектрометрически, следующий: 75,53 % хлор-35, имеющий относительную массу 34,969, и 24,47 % – хлор-37 с относительной массой 36,966. По этим данным можно вычислить среднюю относительную массу природного хлора с точностью до четырех значащих цифр:

$$A_r(\text{Cl}) = (0,7553)(34,969) + (0,2447)(36,966) = 35,46.$$

Полная сводка относительных атомных масс элементов (A_r) представлена в табл. П.3 Приложения.

Аналогичным образом можно ввести в рассмотрение *относительную молекулярную массу* M_r как отношение средней массы формульной единицы вещества, включающей атомы отдельных элементов в их природном изотопном составе, к 1/12 массе атома углерода ^{12}C . Относительная молекулярная масса, следовательно, есть сумма относительных масс атомов, входящих в формульную единицу. Обычно для вычисления M_r относительные массы атомов округляют до трех значащих цифр. Например, хлористый водород имеет молекулярную формулу HCl , и $M_r(\text{HCl})$ определяется следующим образом:

$$M_r(\text{HCl}) = A_r(\text{H}) + A_r(\text{Cl}) = 1,0 + 35,5 = 36,5.$$

Однако для проведения количественных расчетов в химии нужны не только относительные массы атомов и молекул, но и массы атомов m_a и массы молекул $m_{\text{мол}}$, выраженные в граммах,

килограммах и других единицах массы. Как m_3 , так и $m_{\text{мол}}$ связаны с относительными массами A_r и M_r следующими соотношениями:

$$m_3 = A_r \frac{m \text{ (1 атом углерода-12)}}{12} = A_r \cdot 1 \text{ а.е.м.},$$

$$m_{\text{мол}} = M_r \frac{m \text{ (1 атом углерода-12)}}{12} = M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.},$$

где 1 а.е.м. – атомная единица массы,

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг.} \quad (\text{B6})$$

Малые значения 1 а.е.м. и масс атомов и молекул затрудняют проведение практических расчетов. Удобным макроскопическим числом атомов является число N_A атомов массой 1 а.е.м., которые вместе имеют массу 1 грамм (г):

$$N_A = \frac{1}{1 \text{ а.е.м.}} = \frac{1 \text{ г}}{1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = 6,0221 \cdot 10^{23}. \quad (\text{B7})$$

Это выражение может быть переписано в виде

$$N_A = \frac{m_3}{m_3 \cdot 1 \text{ а.е.м.}} = \frac{A_r}{m_3}, \quad (\text{B8})$$

$$N_A = \frac{m_{\text{мол}}}{m_{\text{мол}} \cdot 1 \text{ а.е.м.}} = \frac{M_r}{m_{\text{мол}}}. \quad (\text{B9})$$

Таким образом, число N_A равно числу атомов (молекул) с относительной массой A_r (M_r), масса которых численно равна A_r (M_r) граммов. В общем случае для любых формульных единиц (атомов, молекул, ионов, радикалов), для которых возможно определить относительные массы, масса числа N_A этих частиц в граммах равна относительной массе.

Число N_A называется постоянной Авогадро. С помощью N_A определяется специфичная для химии величина – количество вещества n с единицей измерения моль: 1 моль – это количество вещества, состоящего из N_A формульных единиц этого вещества. Масса одного моля формульных единиц любого вещества – молярная масса M , выраженная в граммах – всегда численно равна отно-

сительной формульной массе этого вещества. Так, например, одна молекула H_2O имеет относительную молекулярную массу 18, а 1 моль H_2O имеет молярную массу $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0$ г/моль; один ион NO_3^- – имеет относительную массу 62,0, а 1 моль NO_3^- – молярную массу 62,0 г/моль и т. п. Если имеется m г вещества i с молярной массой M г/моль, то количество вещества $n(i)$, выраженное в молях, найдется как частное от деления m на $M(i)$:

$$n(i) = \frac{m(i)}{M(i)}. \quad (\text{B10})$$

Помимо понятия «количество вещества» в химии при изучении обменных (например, кислотно-основных) и окислительно-восстановительных реакций используется понятие «количество вещества эквивалентов», также измеряемое в молях. Это понятие восходит к так называемому закону эквивалентов (Рихтер, 1793): **массы реагирующих веществ относятся между собой как эквиваленты этих веществ.**

Под эквивалентами вещества Рихтер понимал «соединительные веса», за единицу которых принималась массовая доля в химическом соединении самого легкого элемента – водорода. По отношению к водороду эквивалент элемента определяется его массой, заместившей или соединившейся с одной единицей массы водорода. Например, при взаимодействии кислорода с водородом образуется вода, в молекуле которой отношение масс этих элементов составляет 8:1. Поэтому эквивалент кислорода равен 8. Очевидно, что химические эквиваленты равны относительным атомным массам, деленным на небольшие целые числа.

Со временем понятие химического эквивалента трансформировалось. С учетом современной терминологии его можно определить для вещества i следующим соотношением:

$$\mathcal{E}(i) = \Phi E(i) / Z(i),$$

где $\mathcal{E}(i)$ – химический эквивалент; $\Phi E(i)$ – формульная единица вещества i , выражаемая обычно соответствующей химической формулой; $Z(i)$ – эквивалентное число вещества i , участвующего в данной конкретной химической реакции. Значения $Z(i)$ – малые целые числа 1, 2, 3 и т. д. Очевидно, что при $Z(i) = 1$ химический

эквивалент соответствует реальной частице вещества, а в остальных случаях – это условная частица вещества, в Z раз меньшая ее формульной единицы. Количество эквивалентов $n_{\text{эkv}}(i)$ связано с количеством вещества $n(i)$:

$$n_{\text{эkv}}(i) = n(i)Z(i). \quad (\text{B11})$$

По аналогии с молярной массой вещества можно ввести *молярную массу эквивалентов* $M_{\text{эkv}}(i)$ вещества i :

$$M_{\text{эkv}}(i) = \frac{m(i)}{Z(i)n(i)} = \frac{M(i)}{Z(i)}. \quad (\text{B12})$$

Молярные массы эквивалентов для элементов могут быть найдены делением молярной массы элемента на его валентность или экспериментально по результатам какой-либо реакции с участием данного элемента и элемента с известной молярной массой эквивалентов. С использованием понятия молярной массы эквивалентов закон эквивалентов формулируется следующим образом: **массы реагирующих и образующихся веществ относятся между собой как молярные массы эквивалентов этих веществ**. Например, если известно, что 1,44 г алюминия при окислении переходит в 2,72 г оксида, то молярная масса эквивалентов Al при известной $M_{\text{эkv}}(\text{O}) = 8$ г/моль будет определяться из пропорции

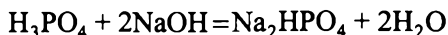
$$\frac{m(\text{Al})}{m(\text{O})} = \frac{M_{\text{эkv}}(\text{Al})}{M_{\text{эkv}}(\text{O})}.$$

Поскольку $m(\text{O}) = 2,72 \text{ г} - 1,44 \text{ г} = 1,28 \text{ г}$, то

$$M_{\text{эkv}}(\text{Al}) = \frac{1,44 \text{ г} \cdot 8 \text{ г/моль}}{1,28 \text{ г}} = 9 \text{ г/моль}.$$

Молярные массы эквивалентов для кислот и оснований во столько раз меньше их молярных масс, сколько ионов водорода или гидроксида теряют их молекулы в результате реакции. Поэтому многоосновные кислоты и многокислотные основания имеют несколько значений $Z(i)$. Если для хлористого водорода и гидроксида натрия всегда $M_{\text{эkv}}(i) = M(i)$, то у H_2SO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеются по два значения $Z(i)$, а у H_3PO_4 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ – три значения. Поэтому

молярная масса эквивалентов данного химического соединения определяется конкретной реакцией, в которой оно участвует. Например, в реакции

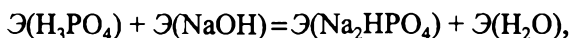


эквивалентное число $Z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2$ и, следовательно,

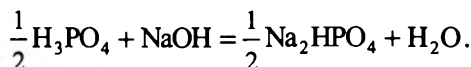
$$M_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль},$$

$$\mathcal{E}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{2}.$$

Эту же реакцию можно записать через химические эквиваленты следующим образом:

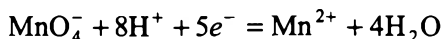


или



В ряде случаев такая запись химических реакций представляется особенно удобной.

В случае окислительно-восстановительных реакций значение $Z(i)$ для окислителя и восстановителя определяют по числу электронов, которые принимает одна формульная единица окислителя и отдает одна формульная единица восстановителя. Например, для реакции



эквивалентное число аниона MnO_4^- равно 5. Поэтому молярная масса эквивалентов KMnO_4 как окислителя в сильноокислотной среде в 5 раз меньше молярной массы KMnO_4 , равной 158,03 г/моль:

$$M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 31,6 \text{ г/моль},$$

а химический эквивалент составит

$$\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = \frac{\text{KMnO}_4}{5}.$$

Таким образом, количество вещества n – это основная переменная величина в химии, по которой проводятся все стехиомет-

рические расчеты (расчеты необходимых количеств веществ для получения заданного количества одного из продуктов реакции) и при помощи которой выражаются все количественные соотношения в химии.

Например, поведение газов приближенно описывается уравнением состояния

$$pV = nRT, \quad (B13)$$

где p – давление; T – температура; V – объем; n – количество вещества; R – коэффициент, не зависящий от природы газа, называемый универсальной газовой постоянной.

Численное значение R определяется выбором единиц измерения остальных переменных. Так, если давление измеряется в атмосферах (атм), температура – в кельвинах (К), объем – в литрах (л), то $R = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль})$. В системе СИ $R = 8,3145 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$.

Используя уравнение (B13), можно вычислить часто применяемую характеристику 1 моль вещества, находящегося в газообразном состоянии, – объем 1 моль газа при «нормальных условиях» ($T = 273,15 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$):

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ моль} \cdot 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 273,15 \text{ К}}{1 \text{ атм}} = 22,41 \text{ л}. \quad (B14)$$

Поскольку в уравнение (B14) не входят величины, зависящие от природы газа, то такой объем занимает 1 моль любого газа при нормальных условиях.

Универсальная газовая постоянная R – это лишь один пример величины, отнесенной к 1 моль. В данном курсе встретятся и другие величины, которые также удобно определять по отношению к 1 моль вещества.

Особенно часто используется моль для выражения количественного состава растворов посредством их концентрации. Обычно применяют следующие четыре способа представления концентрации в терминах количества вещества.

1. *Молярная концентрация вещества i в растворе*, $C(i)$ – это отношение количества растворенного вещества $n(i)$ к объему раствора V_p :

$$C(i) = \frac{n(i)}{V_p} = \frac{m(i)}{M(i)V_p}. \quad (B15)$$

Сокращенно единицу молярной концентрации (моль/л) обозначают как М. Например, запись 0,1 М HCl означает децимолярный (0,1 моль/л) раствор HCl.

2. Моляльная концентрация вещества i в растворе, $C_m(i)$ – это количество растворенного вещества i , деленное на массу растворителя m_s :

$$C_m(i) = \frac{n(i)}{m_s}. \quad (\text{B16})$$

Сокращенное обозначение единицы моляльности – моль/кг = Мн.

3. Молярная доля растворенного вещества i в растворе, $X(i)$ – это отношение количества этого вещества к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель:

$$X(i) = \frac{n(i)}{\sum_i n_i} = \frac{n(i)}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}. \quad (\text{B17})$$

4. Моляльная концентрация эквивалентов вещества i в растворе, $C_{\text{экв}}(i)$ – это отношение количества эквивалентов вещества i к объему раствора:

$$C_{\text{экв}}(i) = \frac{m(i)}{M_{\text{экв}}(i)V_p} = \frac{n_{\text{экв}}(i)}{V_p}. \quad (\text{B18})$$

Сокращенное обозначение единицы молярной концентрации эквивалентов вещества – «н.», размерность – моль/л (н. – начальная буква слова «нормальность»).

Помимо выражения концентрации с использованием понятия о моле существуют и другие способы представления состава раствора. Например, часто вместо молярной доли растворенного вещества i используют его массовую долю $C_w(i)$, по определению равную отношению массы растворенного вещества i к массе раствора m_p :

$$C_w(i) = \frac{m(i)}{m_p}. \quad (\text{B19})$$

В связи с обилием различных мер концентрации возникает проблема пересчета концентраций, т. е. переход от одних единиц к

другим. Так, взаимосвязь массовых и молярных долей дается соотношением

$$X_i = \frac{C_w(i)/M(i)}{\sum C_{w,i}/M_i}, \quad (B20)$$

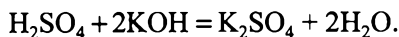
$$C_w(i) = \frac{M(i)X(i)}{\sum_i M_i X_i}, \quad (B21)$$

здесь M_i – молярная масса i -го вещества.

Другой пример – пересчет концентраций из $C_{\text{экр}}(i)$ в $C(i)$. Из (B15) и (B18) следует, что

$$C_{\text{экр}}(i) = Z(i)C(i).$$

Например, пусть необходимо найти молярную концентрацию 0,3 н. раствора H_2SO_4 в реакции полной нейтрализации:



Для этой реакции $Z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$, поэтому

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_{\text{экр}}(\text{H}_2\text{SO}_4)/2 = 0,3/2 = 0,15 \text{ М}.$$

Полезно также запомнить связь молярной концентрации $C(i)$ и массовой доли $C_w(i)$:

$$C(i) = \frac{1000\rho C_w(i)}{M(i)}, \quad (B22)$$

где ρ – плотность раствора в г/см^3 ; $M(i)$ – молярная масса в г/моль .

Многочисленные примеры расчетов, связанных с концентрациями, будут встречаться в частях II – IV.

Задачи для самостоятельного решения

1. Каков процентный состав оксида железа Fe_3O_4 ?
2. В состав соединения входит 24,8 % (мас.) калия, 34,7 % марганца и 40,5 % кислорода. Какова его эмпирическая формула?
3. Какова плотность диоксида углерода при нормальных условиях?
4. Некоторое количество газообразного гелия при 78°C и давлении 45,6 атм занимает объем 16,5 л. Каков объем этого газа при нормальных условиях?

ЧАСТЬ I

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В СВЕТЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Для понимания свойств вещества исходя из его атомно-молекулярного строения необходимо знать законы, определяющие поведение отдельных атомов и молекул. Атомы и молекулы представляют собой различные сочетания тяжелых ядер с положительным зарядом и легких электронов, заряженных отрицательно. Законы, определяющие свойства атомов и молекул как свойства электронно-ядерной материи, являются предметом исследований теории, которую называют квантовой механикой.

Начальным этапом становления квантовой механики можно считать открытие М. Планком формулы для плотности теплового излучения (1900) и ее истолкование А. Эйнштейном на основе понятия о фотоне (1905). Далее Н. Бор сформулировал ряд постулатов о стационарных состояниях атомных систем и частоте света, испускаемого атомом при переходе из одного стационарного состояния в другое (1913). Осмысление теории Бора привело к созданию в конце 1920-х годов двух вариантов квантовой механики – матричной механики Гейзенберга (1925) и волновой механики Шрёдингера (1926). Формулировка В. Гейзенберга наиболее подходит для выявления логической структуры квантовой механики как теории высокого уровня абстракции. Напротив, волновая механика Шрёдингера удобна для решения прикладных задач.

Именно в терминах подхода Э. Шрёдингера В. Гайтлер и Ф. Лондон (1927) рассмотрели химическую связь в молекуле H_2 , и их статья «Взаимодействие нейтральных атомов и гомеополярная связь с точки зрения квантовой механики» ознаменовала возникновение квантовой химии и заложила основу одного из методов квантовой химии – метода валентных связей. Другой метод квантовой химии – метод молекулярных орбиталей – был развит Р. Маллиkenом в 1928–1932 гг. После создания в начале

1950-х годов цифровых вычислительных машин появились и первые программы квантово-химических расчетов, причем выявились большие преимущества метода молекулярных орбиталей перед методом валентных связей в плане легкости реализации на вычислительном уровне.

В настоящее время на базе метода молекулярных орбиталей создано широкодоступное программное обеспечение, используя которое, можно с высокой степенью достоверности найти как индивидуальные характеристики конкретных молекул (геометрическое строение, распределение зарядов и т. п.), так и преимущественные направления тех или иных химических реакций с участием нескольких молекул. Можно сказать, что сбываются слова Малликена, сказанные им при вручении Нобелевской премии по химии в 1966 г.: «... уже наступила эра вычислительной химии, когда сотни (если не тысячи) химиков для изучения все новых и новых проблем будут переходить от лабораторных работ к вычислительным машинам». Поэтому ознакомление с основами квантовой механики совершенно необходимо всем изучающим современную химию.

Глава 1

СТРОЕНИЕ АТОМА

Атом представляет собой квантовую систему, содержащую отрицательно заряженные микрообъекты – электроны, двигающиеся в электростатическом потенциале, создаваемом положительно заряженным ядром. Для химии в первую очередь важны независящие от времени, или стационарные, характеристики атомов, такие, как энергия связи электронов с ядром. Квантовая механика дает способ нахождения таких характеристик, как решений стационарного уравнения Шрёдингера.

1.1. Квантовая механика стационарных состояний

Как уже было отмечено, исторический путь становления квантовой механики был довольно сложным. Первый шаг в новом направлении сделал Планк. В 1900 г. он установил, что наблюдаемое при фиксированной температуре распределение интенсивности электромагнитного излучения в замкнутой полости удастся объяснить теоретически, только если предположить, что на излучение каждой частоты приходится лишь некоторое строго определенное количество энергии. Это количество энергии всегда оказывается кратным величине $h\nu$:

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

где ν – частота излучения; $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – постоянная Планка.

В классической физике никакой связи между энергией и частотой не существует, и эту связь можно учесть лишь в рамках новой теории – квантовой механики. Так, в 1905 г. Эйнштейн предположил, что свет не только испускается в виде порции энергии (см. уравнение (1.1)), но и поглощается такими же порциями (позднее их стали называть *фотонами*). На основе этого предположения он дал

объяснение явлению испускания электронов веществом под действием света, поглощаемого этим веществом (фотоэффект).

Классическая физика была не в состоянии объяснить следующие три свойства фотоэффекта: 1) ни один электрон не будет испущен, независимо от интенсивности света, пока его частота не превысит порогового значения, характерного для каждого вещества; 2) кинетическая энергия испускаемых электронов прямо пропорциональна частоте падающего света; 3) даже при низких интенсивностях света электроны начинают испускаться сразу же после того, как частота превысит пороговое значение.

Однако, если предположить, что свет несет энергию в виде порции $h\nu$, то закон сохранения энергии требует, чтобы кинетическая энергия E_k испускаемого электрона подчинялась соотношению

$$E_k = h\nu - E_{\text{св}}, \quad (1.2)$$

где $E_{\text{св}}$ – энергия связи, удерживающая электрон в веществе. Следовательно, если $h\nu$ меньше $E_{\text{св}}$, то фотоиспускания электронов происходить не будет, что и объясняет существование пороговой частоты и тот факт, что кинетическая энергия электронов прямо пропорциональна частоте света. Одновременность фотоэффекта также вытекает из того, что свет состоит из частиц, каждая из которых несет энергию $h\nu$. Если одна из этих частиц сталкивается с веществом, то она достаточно локализована, чтобы передать всю энергию электрону, который сразу же испускается. Таким образом, соотношение (1.2) позволило объяснить все наблюдаемые свойства фотоэффекта.

Другой научной проблемой, для разрешения которой, как и в случае фотоэффекта, пришлось обратиться к соотношению (1.1), явилась сложная структура атомных спектров. Так, к концу XIX в. было установлено, что спектры испускания свободных атомов не непрерывны, а состоят из набора спектральных линий (линейчатые спектры). На рис. 1.1, например, показан линейчатый спектр водорода в видимой области длин волн (390...700 нм), полученный при пропускании через призму света, излучаемого водородной лампой. Лампа испускает свет за счет возбуждения атомов водорода в электрическом разряде. Еще в 1885 г. И. Бальмер показал, что четыре линии в видимой области спектра водорода (656, 486, 434 и

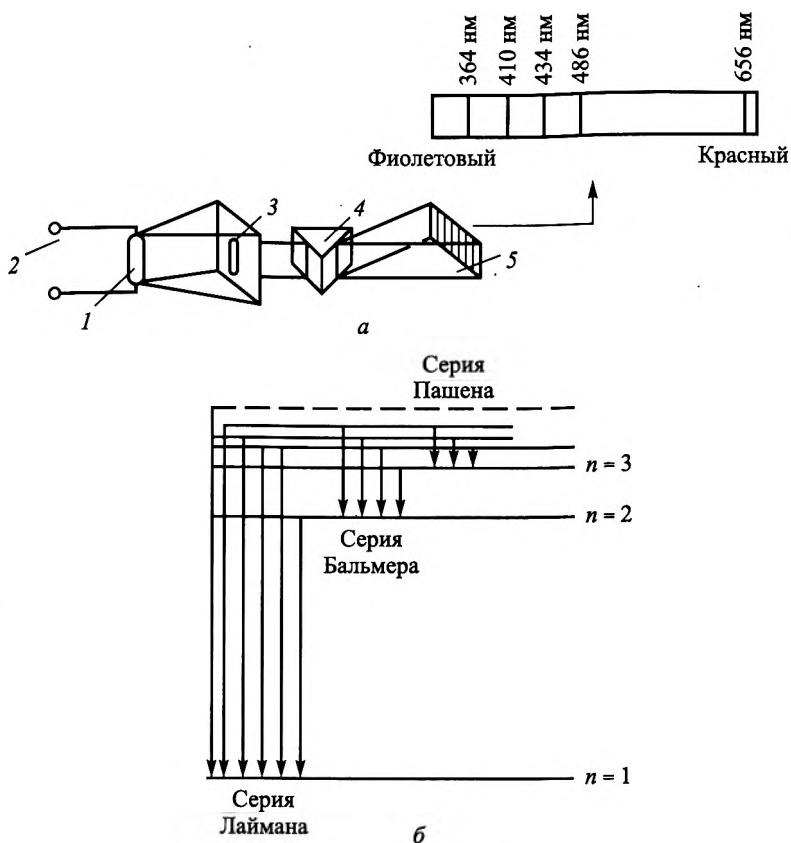


Рис. 1.1. Линейчатый спектр испускания водорода при пропускании через призму света, излучаемого водородной лампой (а), и схема уровней энергии в атоме водорода, объясняющая происхождение спектральных линий в сериях Лаймана, Бальмера и Пашена (б):

1 – водородная лампа; 2 – источник возбуждения; 3 – щель-коллиматор; 4 – призма; 5 – приемное устройство

410 нм) описываются достаточно простой формулой, которая в современных обозначениях (И. Ридберг, 1890) имеет вид

$$\bar{\nu} = R_{\infty} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (1.3)$$

где $\bar{\nu}$ – волновое число – величина, обратная длине волны λ ($\bar{\nu} = 1/\lambda$); n – целое число, большее 2; $R_\infty = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ – постоянная Ридберга.

Классическая физика не могла объяснить ни линейчатый характер спектров атомов, ни наблюдаемые закономерности типа (1.3) в структуре серий спектральных линий. Более того, предложенная в 1911 г. планетарная модель атома Э. Резерфорда, согласно которой атом состоит из положительно заряженного ядра размером порядка $10^{-13} \dots 10^{-12} \text{ см}$ и электронов, вращающихся вокруг ядра на расстоянии порядка 10^{-8} см , согласно законам электродинамики, была неустойчива, поскольку электроны, обращающиеся вокруг ядра, должны излучать свет. А так как полная энергия сохраняется, энергия электрона должна уменьшаться и, следовательно, электрон должен падать по спирали на ядро.

В 1913 г. Н. Бор показал, что достаточно постулировать три правила, чтобы полностью объяснить известный линейчатый спектр атома водорода и даже предсказать существование неизвестных спектральных серий. Вот эти правила.

1. Атомы построены в соответствии с моделью Резерфорда, но электроны движутся по стационарным круговым орбитам без излучения.

2. Стационарные орбиты определяются из условия (импульс электрона) \times (длина окружности) $= h$ или $2h$, или $3h$ и т. д.:

$$mv \cdot 2\pi r = nh, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4)$$

Здесь m – масса электрона; v – его скорость; r – радиус орбиты; n – квантовое число. Значение $n = 1$ соответствует низшей стационарной орбите, $n = 2$ – следующей и т. д.

3. Один из электронов атома можно переместить на свободную внешнюю орбиту так, что получается «возбужденный» атом с большей энергией. Затем электрон может перескочить с внешней орбиты на свободную внутреннюю, при этом атом в силу закона сохранения энергии испускает избыток энергии в виде кванта света:

$h \times$ (частота испущенного света) = (энергия электрона на внешней орбите с квантовым числом n) – (энергия электрона на внутренней орбите с квантовым числом n'), или в краткой нотации

$$E_n - E_{n'} = h\nu_{nn'}, \quad (1.5)$$

где $\nu_{nn'}$ – частота излучения, соответствующая данному переходу.

Чтобы воспользоваться уравнением (1.5) для вычисления частоты излучения, нужно установить общее выражение для энергии E в зависимости от квантового числа n и радиуса орбиты r_n . Это можно сделать следующим образом. На электрон, движущийся по круговой орбите с радиусом r_n , действует центростремительное ускорение v^2/r_n , создаваемое в соответствии с законом Кулона силой притяжения между отрицательно заряженным электроном и положительно заряженным ядром:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)(-e)}{r_n^2}, \quad (1.6)$$

где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл²/Н·м² – диэлектрическая постоянная; Ze – заряд ядра (Z – число положительных элементарных зарядов). Для атома водорода $Z = +1$.

По второму закону Ньютона $F = ma$. Подставляя $a = v^2/r_n$ и F из уравнения (1.6), получаем

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)(-e)}{r_n^2} = \frac{-mv^2}{r_n} \quad (1.7)$$

(знак минус в правой части соответствует направлению силы от электрона к ядру).

Подставляя значение v из уравнения (1.4) в (1.7), находим

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m Z e^2}. \quad (1.8)$$

Это соотношение задает радиусы стационарных орбит боровской модели атома. Ближайшей к ядру орбите соответствует $n = 1$, и для атома водорода ($Z = 1$) радиус первой орбиты равен

$$r_1 = \frac{(1)^2 (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2 (8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 / (\text{Н} \cdot \text{м}^2))}{3,14 (9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}) (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2},$$

или

$$r_1 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Этот наименьший радиус r_1 называют боровским радиусом. Из соотношения (1.8) видно, что радиусы более далеких от ядра орбит возрастают пропорционально n^2 .

Потенциальная энергия электрона U в поле точечного заряда $+Ze$, как известно, равна

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}.$$

Полная энергия E_n электрона на n -й орбите с радиусом r_n равна сумме его кинетической и потенциальной энергий:

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n} \right). \quad (1.9)$$

Подставляя в уравнение (1.9) значения v и r_n , получаем

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2}. \quad (1.10)$$

Для водорода низший энергетический уровень соответствует $n = 1$. При подстановке в формулу (1.10) численных значений найдем величину E_1 :

$$E_1 = -2,17 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = -13,6 \text{ эВ}.$$

Поскольку n^2 входит в знаменатель формулы (1.10), то энергии более высоких орбит равны

$$E_2 = -\frac{13,6 \text{ эВ}}{4} = -3,40 \text{ эВ}, \quad n = 2;$$

$$E_3 = -\frac{13,6 \text{ эВ}}{9} = -1,51 \text{ эВ}, \quad n = 3.$$

При этом, хотя энергия удаленных орбит меньше по абсолютной величине, все энергии отрицательны. Поэтому энергия $-3,4$ эВ больше энергии $-13,6$ эВ. Следовательно, ближайшая к ядру орбита (r_1) имеет самую низкую энергию. Отрицательное значение энергии объясняется выбором нуля при отсчете потенциальной энергии, так как потенциальная энергия двух точечных зарядов считается равной нулю, если расстояние между ними бесконечно. Таким образом, электронам, связанным в атоме, отвечает энергия $E < 0$. Чтобы вырвать электрон из атома, требуется затратить энергию, называемую энергией связи, или энергией ионизации. Энергия

ионизации водорода, согласно экспериментальным данным, равна 13,6 эВ. Она соответствует вырыванию электрона из низшего состояния $E_1 = -13,6$ эВ при переходе в состояние с $E = 0$, когда электрон свободен.

Разрешенные значения энергии обычно изображаются в виде схемы энергетических уровней. Для водорода такая схема уровней показана на рис. 1.1, б. Низший энергетический уровень (или состояние) имеет энергию E_1 и называется основным состоянием. Более высокие состояния (E_2, E_3, \dots) называются возбужденными состояниями. При комнатной температуре почти все атомы водорода находятся в основном состоянии. При более высоких температурах или в электрическом разряде многие электроны переходят в возбужденные состояния. Электрон в возбужденном состоянии может перейти в более низкое состояние, испуская при этом фотон. Этими переходами в рамках боровской модели (правило 3, см. с. 36) и обусловлены спектры испускания возбужденных атомов. Вертикальными стрелками на рис. 1.1, б указаны переходы, соответствующие различным спектральным линиям. Например, переход электрона с уровня $n=3$ на уровень $n=2$ соответствует линии 656 нм серии Бальмера. Соотношения (1.5) и (1.10) позволяют предсказать длины волн всех спектральных линий. Поскольку для света $\lambda\nu = c$, то

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} (E_n - E_{n'}), \quad (1.11)$$

или

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (1.12)$$

где квантовое число n соответствует верхнему, а n' – нижнему уровням.

Эта теоретическая формула соответствует эмпирической формуле (1.3) с $n' = 2$. Таким образом, серия Бальмера соответствует в боровской модели переходам электронов на второй энергетический уровень. Аналогично $n' = 1$ соответствует серии Лаймана, открытой в 1914 г., а $n' = 3$ – серии Пашена (1908). Постоянная ($Z^2 e^4 m / (8 \epsilon_0^2 h^3 c)$) в формуле (1.12) совпадает с экспериментальным значением постоянной Ридберга $R = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ (см. формулу (1.3)).

Следует признать, что Бору удалось создать модель атома резерфордовского типа, точно предсказать энергию ионизации водорода и все его спектральные линии. Однако попытки распространить эту теорию на более сложные атомы привели лишь к нагромождению дополнительных правил и предположений. В целом теория Бора вызвала больше вопросов, чем дала ответов. Уже к середине 1920-х годов стало ясно, что необходим какой-то общий принцип, из которого бы логически следовали как рассмотренные выше результаты Бора для атома водорода, так и эмпирические закономерности в спектрах многоэлектронных атомов.

Выше мы уже упоминали работу Эйнштейна (1905), из которой следовало, что свет испускается и поглощается дискретными порциями – квантами, имеющими энергию $E = h\nu$, и что эти кванты, или по современной терминологии фотоны, обладают импульсом $p = h\nu/c$, или $p = h/\lambda$. Эти простые соотношения явились исходным пунктом работы Л. де Бройля (1923), в которой он предположил, что не только с фотоном, но и с любым микрообъектом, например электроном, имеющим массу m и движущимся со скоростью v и, следовательно, обладающим импульсом $p = mv$, связана волна

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.13)$$

Он также указал, что эту волну в случае электронов можно обнаружить по явлению дифракции, аналогичному дифракции рентгеновских лучей на кристаллических материалах. В 1927 г. дифракция электронов действительно была обнаружена Дэвиссоном и Джермером в опытах по рассеянию электронов на кристаллах никеля.

Таким образом, согласно де Бройлю, микрообъект одновременно сочетает в себе как корпускулярные, так и волновые свойства. Никто не знает, как ему это удастся, поскольку для частицы характерна локализация в пространстве, а для волны – напротив, неограниченная протяженность. Однако то обстоятельство, что взаимосвязь корпускулярных и волновых свойств не поддается истолкованию в рамках привычных понятий, не отменяет самого факта существования этой взаимосвязи и, более того, она может быть использована тем или иным способом для создания математической модели микрообъекта. Действительно, если нам удастся математически описать одну из сторон микрообъекта (корпускуляр-

ную или волновую), то и с другой стороны можно будет вынести определенные суждения, так как эти стороны взаимосвязаны. Естественно, эти суждения будут иметь вероятностный характер, но именно привлечение вероятностных представлений позволяет разрешить противоречие между понятиями частицы и волны.

С точки зрения математики, удобно исходить из хорошо формализованного понятия волны. С незапамятных времен люди наблюдали такие явления, как волны на море и круги от брошенного в воду камня, распространение света и колебания струн. Постепенно стало ясно, что этим разным явлениям присуще нечто общее: все они – различные реализации некоторого периодического процесса, характерными признаками которого являются эффекты дифракции и интерференции. Поэтому, как только мы констатируем, что с микрообъектом можно связать волну де Бройля (см. уравнение (1.13)), то сразу возникает возможность использовать аналогию с другими волнами, даже если нам не совсем ясна истинная природа этой волны.

Как известно, любой бегущей волне, т. е. волне, распространяющейся в одном направлении с постоянной длиной волны λ , можно поставить в соответствие гармонический периодический процесс, описываемый следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} S = 0, \quad (1.14)$$

где S – смещение волны в точке x .

В случае волны де Бройля для λ справедливо соотношение (1.13). Подставив (1.13) в (1.14) и введя обозначение $\hbar = h/(2\pi)$, получим

$$\frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} S = 0. \quad (1.15)$$

Поскольку мы рассматриваем только волновую компоненту микрообъекта, то нельзя ничего сказать о его скорости как частицы и тем самым определить его импульс. Замечательная догадка Шрёдингера (1926) состояла в том, чтобы выразить импульс через его полную энергию E , которая определяется как сумма кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x), \quad (1.16)$$

где $U(x)$ – потенциальная энергия микрообъекта, зависящая от x .

Следуя Шрёдингеру, обозначим $\psi = S$ и, учитывая выражение (1.16), представим уравнение (1.15) в виде

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi = 0. \quad (1.17)$$

Уравнение (1.17) – частный случай знаменитого уравнения Шрёдингера – стационарное (не содержащее времени) одномерное уравнение Шрёдингера, решив которое можно найти волновую функцию микрообъекта $\psi(x)$. Если мы нашли $\psi(x)$, то вероятное местонахождение объекта на оси x , как показал М. Борн (1927), можно связать с интенсивностью волны де Бройля, которая для любой волны равна квадрату смещения, или в нашем случае $\psi^2(x)$. Другими словами, $\psi^2(x)$ – это вероятность найти микрообъект между точками x и $x + dx$. Поскольку полная вероятность обнаружить микрообъект во всей области определения $\psi(x)$ равна единице, то должно соблюдаться условие нормировки

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \psi^2(x) dx = 1. \quad (1.18)$$

В качестве примера использования уравнения (1.17) рассмотрим задачу о движении микрообъекта в одномерной потенциальной яме, когда движение микрообъекта по оси x ограничено отрезком $0 \leq x \leq a$ (где a – ширина ямы). Чтобы микрообъект не мог выйти за пределы этого отрезка, принимаем, что на его границах потенциальная энергия возрастает до бесконечности. Внутри отрезка не предполагается действия никаких сил. Другими словами, распределение $U(x)$ для этой задачи имеет вид

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0; \\ 0, & 0 \leq x \leq a; \\ \infty, & x > a. \end{cases}$$

В пределах ямы $[0, a]$ будем предполагать применимость уравнения (1.17) со следующими граничными условиями на функцию $\psi(x)$:

$$\psi(0) = \psi(a) = 0.$$

Общее решение уравнения гармонических колебаний (1.14), а значит, и уравнения (1.17) при $U(x)$ имеет вид

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx),$$

где $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$; A, B — подлежащие определению постоянные.

Поскольку только функция синуса имеет нулевое значение при нулевом аргументе и значениях аргумента, кратных π , то $B = 0$, $ka = \pi n$ и $\psi_n(x) = A \sin(\pi n x / a)$, где n — целое число. Следовательно,

$$k^2 a^2 = \pi^2 n^2,$$

раскрыв сокращение k^2 , получим

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (1.19)$$

Выражение (1.19) определяет спектр значений энергии (уровни энергии) микрообъекта в потенциальной яме.

Волновая функция $\psi_n(x)$, соответствующая n -му уровню энергии, как мы установили ранее, имеет вид

$$\psi_n(x) = A \sin(\pi n x / a).$$

Постоянную A применительно к нашей задаче находим из условия нормировки (1.18)

$$\int_0^a \psi_n^2(x) dx = 1,$$

или

$$A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{\pi n x}{a} dx = 1.$$

Интеграл в левой части имеет значение $a/2$. Следовательно, $A^2 a/2 = 1$, и $A = \sqrt{2/a}$. Таким образом для волновой функции $\psi_n(x)$ окончательно найдем

$$\psi_n(x) = \sqrt{2/a} \sin(\pi n x/a). \quad (1.20)$$

На рис. 1.2 представлены графики нескольких первых функций $\psi_n(x)$, а также графики $\psi_n^2(x)$.

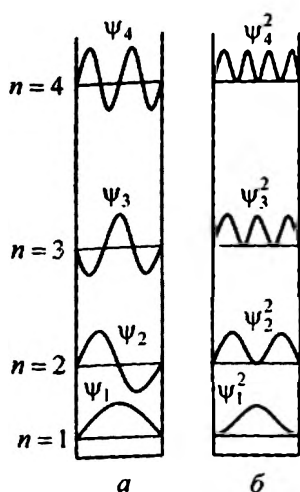


Рис. 1.2. Волновые функции ψ_n для микрообъекта в потенциальной яме (а) и плотность вероятности ψ_n^2 (б) ($n=1, 2, 3, 4$)

Уже на этом элементарном примере видна основная черта уравнения Шрёдингера: уровни энергии микрообъекта, находящегося в «связанном состоянии», возникают не благодаря каким-либо постулатам, как у Бора, а являются следствием граничных условий, присоединенных к уравнению Шрёдингера. Именно граничные условия квантуют движение микрообъекта в ограниченной области, так как для их выполнения волновая функция должна «приспосабливать» соответствующим образом единственный свободный параметр – полную энергию микрообъекта.

Переход к двумерной и трехмерной задачам о частице в потенциальной яме представляет собой простое обобщение одномерной задачи. Нужно добавить в уравнение (1.17) вторые производные волновой функции по y и z . Так, для случая трех измерений стационарное уравнение Шрёдингера будет иметь следующий вид:

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x, y, z)] \psi = 0. \quad (1.21)$$

Этому уравнению соответствуют уровни энергии, зависящие от трех квантовых чисел n_x, n_y, n_z :

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right), \quad (1.22)$$

где a, b, c – размеры потенциальной ямы вдоль осей x, y и z .

При одинаковых значениях a, b и c возникает интересное квантовое явление – «вырождение»: разным наборам квантовых чисел отвечает одна и та же энергия. Например, для уровней энергии с квантовыми числами $(n_x=2, n_y=1, n_z=1)$; $(n_x=1, n_y=2, n_z=1)$ и $(n_x=1, n_y=1, n_z=2)$ получаем одно и то же значение суммы квадратов квантовых чисел, за счет чего возникает трехкратное вырождение уровней энергии.

Итак, уравнение Шрёдингера сводит задачу нахождения стационарных уровней энергии микрообъекта к четко определенной математической проблеме – решению дифференциального уравнения второго порядка при фиксированных граничных условиях, или к «задаче на собственные значения». Такого рода задачи формулируются следующим образом: дано дифференциальное операторное уравнение

$$\Omega y = \lambda y \quad (1.23)$$

при некоторых естественных ограничениях на функцию y и оператор Ω . Нужно найти собственные значения λ_n и собственные функции y_n оператора Ω .

Уравнение Шрёдингера как в одномерном, так и трехмерном случаях может быть сведено к уравнению вида (1.23). Действительно, решив (1.17) относительно $E\psi$, получим

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U \right) \psi = E\psi. \quad (1.24)$$

Величину, стоящую в скобках левой части этого уравнения, называют оператором Гамильтона, или гамильтонианом, и обозначают \hat{H} (читается «аш с крышкой»). Термин «оператор» отражает появление производных в \hat{H} : оператор d^2/dx^2 действует на функцию ψ и дает в результате вторую производную $d^2\psi/dx^2$. Поэтому (1.24) можно переписать в виде

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1.25)$$

Разумеется, (1.25) нельзя сокращать на ψ , так как $\hat{H}\psi$ – это единая величина. Для случая задачи о частице в потенциальной яме собственные функции оператора \hat{H} даются уравнением (1.20), а собственные значения – уравнением (1.19).

Теперь должно быть понятно общее название знаменитой серии статей Шрёдингера (1926): «Квантование как проблема собственных значений». Именно сведение трудной физической задачи к обычному решению ясно сформулированной математической проблемы и является величайшим достижением Шрёдингера. В этой связи в современном учебнике квантовой механики А. Боума (1986) сказано следующее: «...понять часть физического мира означает отобразить его структуру на математическую структуру. Построить физическую теорию означает, следовательно, построить математический образ физической системы, под которой понимается любая ограниченная соответствующим образом область физического мира».

1.2. Атом водорода

Атом водорода – это одна из немногих квантовых систем, для которых стационарное уравнение Шрёдингера решается точно, а не приближенно. Трехмерное уравнение Шрёдингера (см. формулу (1.21)) для атома водорода и одноэлектронных атомных ионов других элементов с зарядом ядра $+Ze$ имеет вид

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) \psi = 0, \quad (1.26)$$

где Δ – аналог второй производной функции одной переменной d^2/dx^2 для трехмерного случая – дифференциальный оператор Лапласа, или лапласиан:

$$\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right). \quad (1.27)$$

Кулоновская сила, удерживающая электрон в атоме, обладает максимально возможной симметрией относительно поворотов вокруг точки в пространстве. Такая вращательная симметрия с точки зрения физики означает, что сила, действующая между электронами

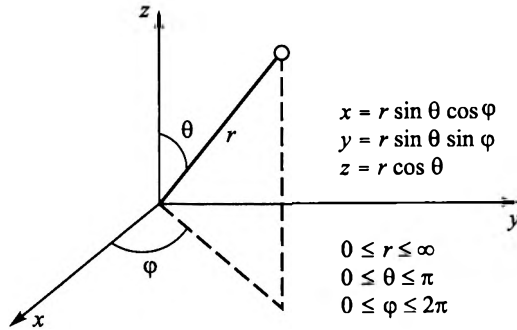


Рис. 1.3. Сферические координаты и их связь с декартовыми координатами: r – расстояние от начала координат; θ – угол, отсчитываемый от положительной оси z ; φ – угол между проекцией радиуса-вектора r на плоскость xy и положительной осью x

и ядром, зависит только от расстояния $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ между этими микрообъектами. Поэтому удобно искать волновую функцию электрона в сферических координатах r, θ, φ (рис. 1.3). В этих координатах лапласиан (1.27) принимает вид

$$\Delta = \left(\Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta\varphi} \right), \quad (1.28)$$

где

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \quad \Delta_{\theta\varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

С учетом (1.28) уравнение (1.26) переписывается следующим образом:

$$\Delta_r \psi + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta\varphi} \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0. \quad (1.29)$$

Поскольку в этом уравнении Δ_r зависит только от r , а $\Delta_{\theta\varphi}$ – только от θ и φ , то его решение $\psi(r, \theta, \varphi)$ можно искать в виде произведения функции, зависящей только от r , и функции, зависящей только от θ и φ :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi). \quad (1.30)$$

При подстановке (1.30) в (1.29) уравнение (1.29) распадается на два уравнения:

$$\Delta_{\theta\varphi}Y(\theta, \varphi) + \lambda Y(\theta, \varphi) = 0; \quad (1.31)$$

$$\Delta_r R(r) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R(r) = 0, \quad (1.32)$$

где λ – некоторая подлежащая определению постоянная величина.

Уравнение (1.31) хорошо известно в математике. Оно часто встречается при решении физических задач для объектов, обладающих сферической симметрией. Ограниченные при $r \rightarrow 0$ и нормированные на единицу частные решения этого уравнения существуют лишь при $\lambda = l \times (l + 1)$, где l пробегает целочисленные значения 0, 1, 2, ..., и при каждом l имеется $(2l + 1)$ возможных решений – сферических гармоник $Y_{l, m_l}(\theta, \varphi)$, где $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Аналитический вид формулы $Q(\theta)$ для вычисления сферических гармоник $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$

$Y_{l, m}(\theta, \varphi) = Q_{l, m}(\theta) \exp \left[i m \varphi / (2\sqrt{\pi}) \right]; \quad i = \sqrt{-1};$ $l = 0, 1, 2, \dots; m = m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$	
$Q_{00}(\theta) = \sqrt{1/2}$	$Q_{20}(\theta) = \sqrt{5/8}(3 \cos^2 \theta - 1)$
$Q_{10}(\theta) = \sqrt{3/2} \cos \theta$	$Q_{2\pm 1}(\theta) = \sqrt{15/4} \sin \theta \cos \theta$
$Q_{1\pm 1}(\theta) = \sqrt{3/4} \sin \theta$	$Q_{2\pm 2}(\theta) = \sqrt{15/16} \sin^2 \theta$

Поскольку сферические гармоники определены на единичной сфере, то физический смысл l и m_l состоит в том, что они являются квантовыми числами, связанными с орбитальным моментом импульса электрона L , который возникает при его движении по сфере постоянного радиуса вокруг общего центра масс. Квадрат модуля момента импульса связан с квантовым числом l следующим соотношением:

$$|L|^2 = \hbar^2 l(l + 1),$$

а численное значение $|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, квантовое число m_l характеризует проекцию (m_l, \hbar) момента L на выделенную ось z . Поскольку выделение оси можно осуществить магнитным полем, то m_l называют магнитным (орбитальным) квантовым числом.

Если обратиться к уравнению (1.32), то, как установлено в математике, его ограниченные в нуле и нормированные на единицу решения в случае $\lambda = l(l+1)$ существуют лишь при определенных дискретных значениях энергии E , нумеруемых главным квантовым числом n :

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.33)$$

Энергия отрицательна, так как в качестве нуля энергии при записи кулоновского потенциала мы выбрали энергию электрона, расположенного вдалеке от ядра. Когда он ближе к ядру, то его энергия меньше, т. е. ниже нуля. Самая низкая энергия – при $n = 1$, она возрастает до нуля с ростом n .

В общем виде решение уравнения (1.32) R_{nl} выражается через многочлены специального вида от безразмерного радиуса $\rho = 2Zr/(na_0)$, где a_0 – боровский радиус, равный $0,529 \cdot 10^{-10}$ м (табл. 1.2). На рис. 1.4 приведены графики функций $R_{nl}(r)$, а также $R_{n,l}^2(r)$ и $4\pi r^2 R_{n,l}^2(r)$, характеризующие вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра и в тонком шаровом слое $r + dr$ на расстоянии r от ядра.

Таблица 1.2

Формулы для вычисления радиальной волновой функции R_{nl}

n	l	R_{nl} при $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ м, $\rho = 2Zr/(na_0)$
1	0	$R_{10} = 2(Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$R_{20} = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2	1	$R_{21} = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$

Окончание табл. 1.2

n	l	R_{nl} при $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ м, $\rho = 2Zr/(na_0)$
3	0	$R_{30} = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{3}} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$
3	1	$R_{31} = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{6}} (4 - \rho)\rho e^{-\rho/2}$
3	2	$R_{32} = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/2}$

Итак, нам известны обе функции: $R_{nl}(r)$ (см. табл. 1.2) и $Y(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (см. табл. 1.1), через которые выражаются частные решения уравнения Шрёдингера (1.29) для одноэлектронного атома. Каждое такое решение $\psi(r, \theta, \varphi) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ нумеруется тремя квантовыми числами n , l и m_l и называется *атомной орбиталью* (АО). Понятие АО пришло на смену понятию «орбита» в теории Бора. В атоме Шрёдингера электрон не вращается вокруг ядра по некоторым стационарным орбитам, а «заселяет» допустимые уравнением Шрёдингера АО, начиная с АО с наименьшей энергией, для которой $n=1$, $l=0$, $m_l=0$. Для электрона, заселившего эту орбиталь, наиболее вероятное расстояние от ядра равно радиусу Бора a_0 (см. рис. 1.4).

Изобразить графически АО в зависимости от всех трех переменных невозможно. Поэтому обычно исследуют по отдельности ее радиальную часть R_{nl} и угловую часть $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Радиальная часть и связанные с ней вероятности представлены на рис. 1.4. Угловая часть определяет форму АО в пространстве. Для ее изображения в виде граничных поверхностей, внутри которых вероятность нахождения электрона достаточно велика, используются сферические гармоники (см. табл. 1.1).

Если $l=0$, то при любом n АО изотропна, так как $Y_{00}(\theta, \varphi)$ равна постоянной величине и не зависит от углов θ и φ (см. табл. 1.1). В этом случае АО называется *s*-орбиталью, а соответствующая ей вероятность обнаружения электрона на расстоянии r от ядра для любых углов θ и φ расположена симметрично вокруг ядра. Гра-

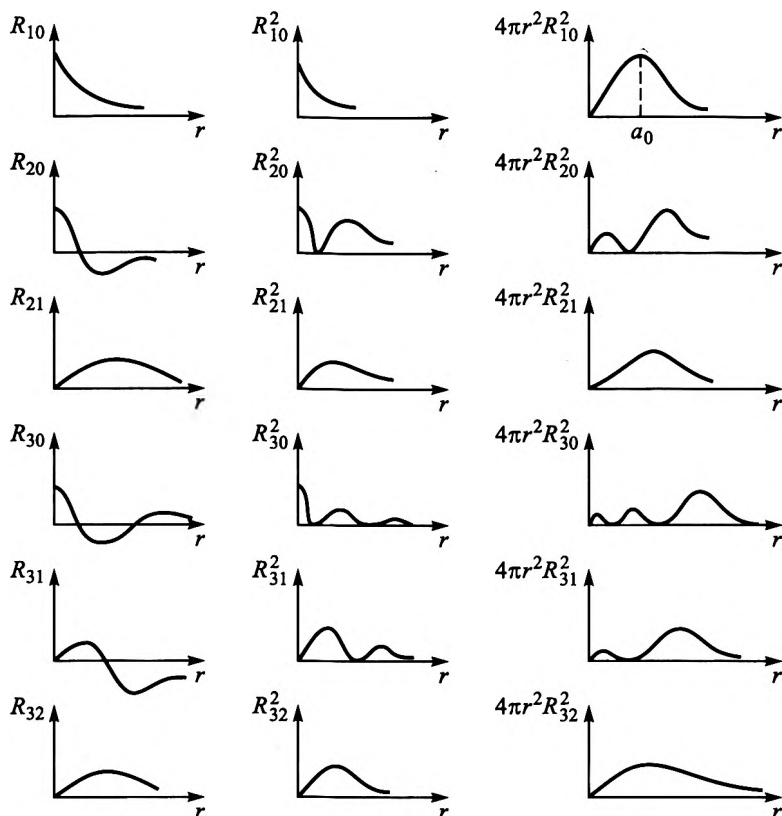


Рис. 1.4. Графики функций $R_{nl}(r)$, связанных с решением радиального уравнения Шрёдингера для одноэлектронного атома

ничная поверхность s -орбитали показана на рис. 1.5. Поскольку $l=0$, то угловой момент электрона на данной АО равен нулю. В этом проявляется еще одно отличие атома Шрёдингера от атома Бора: в атоме Бора на стационарной орбите притяжение ядра всегда уравнивается центробежной силой; в атоме Шрёдингера наиболее вероятное расположение электрона около ядра реализуется как баланс кинетической и потенциальной энергий электрона, даже когда угловой момент равен нулю.

Состоянию с $l=1$ соответствует p -орбиталь; ее угловая зависимость определяется функцией $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Она не является постоянной величиной и имеет максимум вероятности вдоль определенных

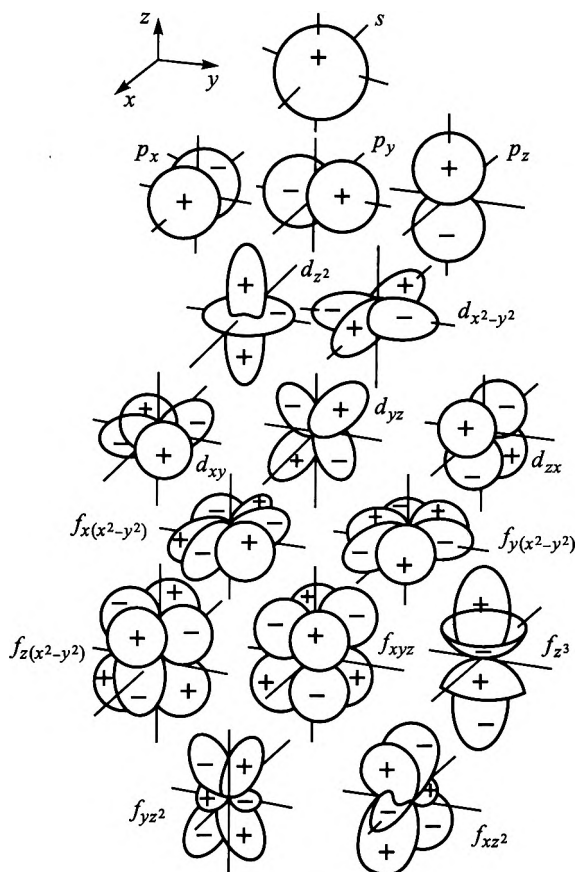


Рис. 1.5. Изображение s -, p -, d - и f -орбиталей с помощью граничных поверхностей

осей в пространстве. Если $m_l = 0$, то p -орбиталь содержит угловую функцию $Y_{10}(\theta, \varphi) = \cos \theta$. Электрон, который занимает эту орбиталь, с наибольшей вероятностью находится в областях, сконцентрированных вдоль оси z (см. рис. 1.5). Поэтому говорят, что он находится на p_z -орбитали. Другими возможными значениями m_l являются ± 1 . В обоих случаях зависимость от θ имеет вид $\sin \theta$. Это приводит к тому, что обе составляющие орбитали сконцентрированы, главным образом, в плоскости xu и всюду на оси z имеют нулевую вероятность. Как $Y_{1,1}$, так и $Y_{1,-1}$ являются комплекснозначными функциями (см. табл. 1.1), но их сумма и разность

вещественны и их можно изобразить в обычных x -, y -, z -координатах. Сумма $(Y_{1,1} + Y_{1,-1})$ является произведением $\sin \theta$ и $\cos \varphi$ и представляет стоячую волну на оси x , так как на этой оси $\sin \theta$ и $\cos \varphi$ максимальны. Она называется p_x -орбиталью. Другая комбинация $(Y_{1,1} - Y_{1,-1})$ представляет собой функцию $\sin \theta \sin \varphi$, т. е. стоячую волну, сконцентрированную вдоль оси y . Она называется p_y -орбиталью. Эти орбитали имеют такую же форму, как p_z -орбиталь, но ориентированы по-другому (см. рис. 1.5).

Следующему значению $l=2$ отвечают d -орбитали. Таких орбиталей пять ($m_l = -2, -1, 0, +1, +2$) и, хотя все пять функций $Y_{2,m}(\theta, \varphi)$ являются комплексными, можно составить из них пять действительных комбинаций. В направлении z концентрируется d_{z^2} -орбиталь (символ z^2 показывает, что она имеет более сильную концентрацию вдоль оси z , чем p -орбиталь). В соответствии со своим обозначением d_{z^2} -орбиталь имеет наибольшую концентрацию вдоль биссектрис углов, образованных осями x и z , и состоит из четырех лепестков (см. рис. 1.5). Орбитали d_{yz} и d_{xy} по форме подобны d_{xz} , но сконцентрированы вдоль биссектрис углов, образованных осями y и z и осями x и y соответственно. Пятая d -орбиталь обозначается $d_{x^2-y^2}$; ее лепестки похожи на лепестки трех предыдущих орбиталей, но направлены вдоль осей x и y .

Наконец, семь f -орбиталей, соответствующие $l=3$ (см. рис. 1.5), отвечают сферическим гармоникам $Y_{3,m}(\theta, \varphi)$. Эти орбитали и орбитали с $l>3$ встречаются только в сильно возбужденных одноэлектронных атомах, и мы их рассматривать не будем.

Наиболее интересная особенность одноэлектронного атома состоит в том, что энергия атома, согласно (1.33), зависит только от главного квантового числа n и не зависит от орбитального квантового числа l . Поскольку для заданного значения n , или энергетического уровня n , значение l , или число подуровней nl , могут изменяться от нуля до $n-1$, а для каждого l значение m_l лежит в интервале от $-l$ до $+l$, то при каждом n имеется n^2 орбиталей с одинаковой энергией. Эффект одинакового значения энергий для нескольких орбиталей называют «вырождение», и он является в данном случае следствием высокой симметрии центрального кулоновского потенциала. В качестве примера на рис. 1.6 представлена диаграмма уровней и подуровней энергии атома водорода.

В основном состоянии атома водорода – состоянии с наименьшей энергией – его единственный электрон находится на

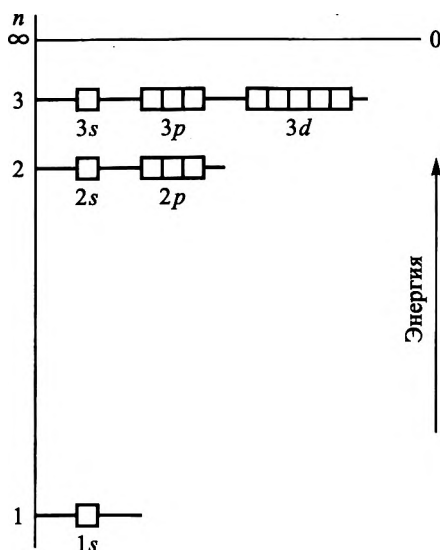


Рис. 1.6. Диаграмма уровней и подуровней энергии атома водорода:

□ – орбиталь

$1s$ -подуровне. Все другие подуровни с более высокими энергиями являются возбужденными состояниями. Электрон может перейти из основного в возбужденное состояние под действием света с круговой частотой $\omega = \Delta E / \hbar$, где ΔE – энергетический интервал между этими двумя состояниями. Возникающий при этом спектр поглощения регулируется следующими правилами отбора: Δl равно любому целому числу, $\Delta l = \pm 1$.

Из этих правил отбора видно, что электрон из основного состояния $1s$ может переходить лишь на какой-либо np -подуровень ($n > 2$), тогда как $2p$ -электрон уже может переходить как на s -, так и на d -подуровни: $2p \rightarrow ns$ или $2p \rightarrow nd$. В случае $1s \rightarrow np$ возникает известная серия Лаймана, а во втором случае – серия Бальмера. В первоначальном варианте теории Бора правила отбора фигурировали как чисто эмпирические, так как было известно только одно квантовое число n . В теории Шрёдингера правила отбора и вообще тонкая структура спектров в целом являются следствием существования трех квантовых чисел – n , l и m_l .

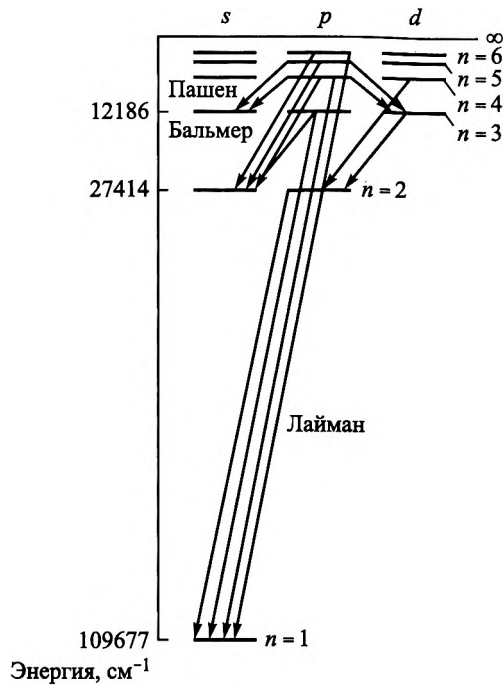


Рис. 1.7. Диаграмма Гротриана для нижних уровней энергии атома водорода

Для описания спектральных переходов в атомах широко используется диаграмма Гротриана, которая в компактной форме суммирует всю известную информацию об энергетических уровнях и разрешенных переходах в атоме водорода. Применительно к атому водорода она показана на рис. 1.7.

1.3. Многоэлектронные атомы

Исходным пунктом квантовой теории многоэлектронного атома с зарядом ядра Ze является стационарное уравнение Шрёдингера типа (1.26), учитывающее взаимное отталкивание электронов:

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \sum_j \Delta - E - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{1}{r_j} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi = 0, \quad (1.34)$$

где E – полная энергия всех электронов; m – масса электрона; e – заряд электрона; r_j – абсолютная величина радиуса-вектора j -го электрона, $r_{ij} = |r_i - r_j|$.

Суммирование в первом и третьем слагаемом ведется по всем электронам атома. В последнем слагаемом суммирование идет по всем парам ($i \neq j$), причем каждая пара встречается однократно. Первое слагаемое в уравнении (1.34) пропорционально кинетической энергии электронов, третье слагаемое описывает кулоновское взаимодействие электронов с ядром, последнее слагаемое – кулоновское взаимодействие электронов друг с другом.

Для одноэлектронного атома уравнение (1.34) сводится к уравнению (1.26) и, как мы видели в § 1.2, его можно решить точно, причем частные решения уравнения (1.26) – атомные орбитали – нумеруются тремя целыми числами n , l и m_l , называемыми, соответственно, главным, орбитальным и магнитным квантовыми числами. Для двух электронов существуют лишь приближенные, но весьма точные решения. Для многоэлектронных атомов есть лишь приближенные, но гораздо менее точные решения. Для их нахождения чаще всего используется *приближение центрального поля* (метод Хартри–Фока). В этом приближении принимается, что каждый электрон движется независимо от других электронов в сферическом усредненном поле, образуемом ядром и остальными электронами. В этом случае каждому электрону приписывается своя волновая функция, и такое приближение называется одноэлектронным.

Одноэлектронная волновая функция должна зависеть не только от пространственных переменных x , y , z , но и учитывать спин электрона. Спин электрона – это аналог орбитального углового момента электрона, характеризуемый двумя квантовыми числами S и m_S : в общем случае квадрат модуля спина равен $[S(S+1)]\hbar^2$, а его проекция $m_S\hbar$ ограничивается значениями $m_S = S, S-1, \dots, -S$. Для электрона возможны лишь одно значение S , равное $1/2$, и два значения m_S – либо $+1/2$, либо $-1/2$, что соответствует двум различным направлениям спина, которые принято называть «спин вверх» и «спин вниз». Наличие спина у электрона накладывает специальное ограничение на полную волновую функцию многоэлектронного атома.

Существо дела можно пояснить на примере квантовой системы, содержащей два электрона. Волновая функция этой системы $\psi(\xi_1, \xi_2)$

зависит от совокупности координат и спина ξ_1 и ξ_2 каждого из электронов в отдельности. Квадрат модуля волновой функции не должен зависеть от порядка перечисления частиц:

$$|\psi(\xi_1, \xi_2)|^2 = |\psi(\xi_2, \xi_1)|^2.$$

Поэтому

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm \psi(\xi_2, \xi_1).$$

Таким образом, система, составленная из двух частиц, может описываться либо симметричными (+), либо антисимметричными (–) по отношению к перестановке частиц волновыми функциями. Для электронов – частиц с полуцелым спином – волновая функция должна быть антисимметричной, т. е. при перестановке индексов любых двух электронов она должна менять знак.

Одноэлектронные решения уравнения Шрёдингера аналогичны атомным орбиталям атома водорода. Их угловые зависимости остаются такими же, какими были у атома водорода. Это будут те же s -орбитали, p -орбитали и т. д. (см. рис. 1.5), имеющие различные значения m_l . Однако радиальная часть волновых функций несколько изменяется, хотя качественно остается прежней. Поэтому энергия орбиталей будет теперь зависеть как от n , так и от l . Далее, требование антисимметричности полной волновой функции атома приводит к тому, что на одной орбитали не может оказаться более двух электронов – один со спином вверх ($m_s = +1/2$), другой со спином вниз ($m_s = -1/2$) – принцип запрета Паули.

Таким образом, если у электронов фиксированы два квантовых числа n и l , т. е. задан подуровень nl , то электроны могут различаться только квантовыми числами m_l и m_s . При данном l число состояний с различными m_l (см. § 1.2) равно $2l + 1$. Это число нужно удвоить, чтобы найти число электронов на подуровне, так как на одной атомной орбитали можно разместить два электрона с разными значениями m_s (табл. 1.3).

Принцип запрета Паули вместе с вычислениями по методу Хартри – Фока дает возможность объяснить последовательность заселения орбиталей нейтрального невозбужденного атома электронами, а именно: атомные орбитали заполняются в порядке возрастания энергии, а принцип Паули ограничивает число электронов на каждой орбитали. Вследствие этого каждый атом в основном состоянии характеризуется определенной электронной конфигурацией – распределением электронов по подуровням.

Таблица 1.3

Максимально возможное число электронов на nl -подуровне

Характеристики подуровней	Подуровни			
	ns	np	nd	nf
Значение l	0	1	2	3
Число различных m_l	1	3	5	7
Максимальное число электронов	2	6	10	14

Для водорода (см. § 1.2) основное состояние характеризуется значениями квантовых чисел $n=1$ и $l=m_l=0$, т. е. водород имеет электронную конфигурацию $1s$. Чтобы понять систематику электронных конфигураций для атомов других элементов, представим себе, что заряд ядра атома водорода постепенно увеличивается и при каждом увеличении заряда ядра на величину $+e$ к электронной оболочке атома также добавляется один электрон с зарядом $-e$.

Следующий элемент после водорода – гелий ($Z=2$). Оба электрона в атоме гелия могут находиться в одном и том же наименьшем состоянии $1s$ ($n=1$ и $l=m_l=0$), только у одного спин направлен вверх, у другого – вниз. В этом состоянии каждый электрон движется в поле с потенциалом, который при малых r походит на кулоновский потенциал с $Z=2$, а при больших r – на кулоновский потенциал с $Z=1$. В гелии подуровень $1s$ заполнен, так как больше двух электронов на него не поместить.

У лития ($Z=3$) два из трех электронов попадут на подуровень $1s$, третий электрон будет характеризоваться квантовым числом $n=2$, но вот с $l=0$ или с $l=1$? В водороде у этих состояний энергия одна и та же (см. рис. 1.6), в других же атомах это не так. Вспомним (см. рис. 1.5), что у $2s$ -состояния есть некоторая вероятность появления электронов вблизи ядра, а у $2p$ -состояния такой вероятности нет. Это означает, что $2s$ -электрон ощутит тройной электрический заряд ядра лития, а $2p$ -электрон останется там, где поле выглядит как кулоновское поле единичного заряда. Добавочное притяжение понизит энергию $2s$ -подуровня по сравнению с $2p$ -подуровнем. Поэтому в атоме лития два электрона будут находиться на $1s$ -подуровне, а один – на $2s$ -подуровне.

Продолжая подобным образом рассматривать последующие за литием элементы, мы можем качественно или количественно

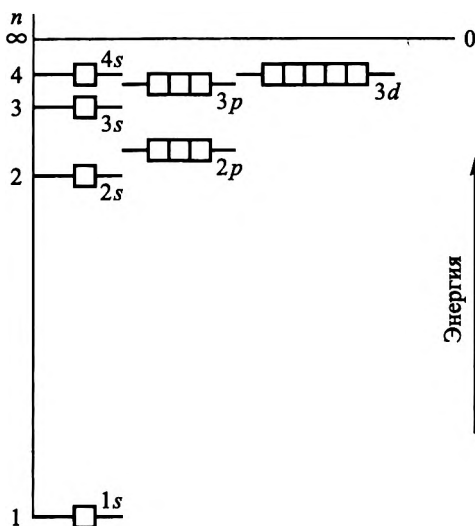


Рис. 1.8. Диаграмма уровней энергии многоэлектронных атомов: орбитали с одинаковым значением главного квантового числа n , но с разными значениями орбитального квантового числа l имеют неодинаковые значения энергии

по методу Хартри – Фока объяснить их электронные конфигурации – распределение электронов по различным подуровням. Поскольку энергия АО зависит от порядкового номера элемента и для различных АО вклад взаимодействия ядро–электрон различен, то кажется, что единой последовательности подуровней быть не может. Однако это не так, и на рис. 1.8 показан подходящий для первых 30 элементов порядок увеличения энергий подуровней. Эта последовательность подуровней была эмпирически установлена первоначально Н. Бором и Э. Стонером в начале 1920-х годов на основе спектральных данных, а в 60-х годах была подтверждена расчетами по методу Хартри – Фока.

Энергетическая последовательность подуровней (см. рис. 1.8) следует так называемому $(n+l)$ -правилу, согласно которому распределение электронов по подуровням можно установить, располагая подуровни в порядке повышения суммы квантовых чисел n и l . Причем, если имеется несколько подуровней с одинаковым значением суммы $(n+l)$, то сначала следует тот из них, которому отвечает

меньшее значение n . Затем на каждую АО данного подуровня, характеризующуюся квантовыми числами n , l и m_l , помещают по два электрона, пока таким образом не окажутся распределены все электроны атома.

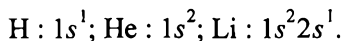
Последовательность подуровней многоэлектронного атома, определяемая значениями $(n + l)$ и n , представлена в табл. 1.4 (в скобках указано число накопленных электронов, отвечающих заполнению всех предшествующих подуровней, включая заполняемый подуровень).

Таблица 1.4

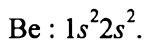
Последовательность подуровней согласно $(n + l)$ -правилу

$n + l$	Подуровни			
1	1s (2)			
2	2s (4)			
3	2p (10)	3s (12)		
4	3p (18)	4s (20)		
5	3d (30)	4p (36)	5s (38)	
6	4d (48)	5p (54)	6s (56)	
7	4f (70)	5d (80)	6p (86)	7s (88)
8	5f (102)	6d (112)	7p (118)	8s (120)

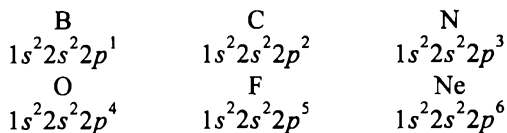
Согласно $(n + l)$ -правилу, электронные конфигурации водорода, гелия и лития, как уже было установлено ранее, представляются следующим образом:



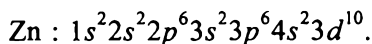
После Li следует бериллий Be, в котором дополнительный электрон будет также заселять 2s-подуровень, что дает конфигурацию



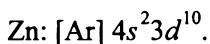
Следующий по энергии 2p-подуровень состоит из трех 2p-орбиталей, каждая из них заполняется двумя электронами. Поэтому для последующих шести электронов реализуются такие конфигурации:



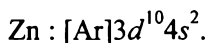
Руководствуясь $(n + l)$ -правилом и соответствующим ему максимальным числом электронов для каждого подуровня, указанным в табл. 1.4, легко установить электронную конфигурацию основного состояния атома любого известного элемента: число электронов определяет n -подуровень для последнего электрона, а все предшествующие подуровни являются заполненными. Например, элемент с порядковым номером $Z = 30$ (цинк) должен, согласно $(n + l)$ -правилу, иметь конфигурацию



Чтобы не выписывать подробно все предшествующие заполняемому подуровню, электронную конфигурацию атомов с большими значениями Z представляют как конфигурацию ближайшего к заполняемому n -подуровня с подробным указанием лишь последующих. В случае цинка таким n -подуровнем будет $3p$ -подуровень, последним элементом которого является аргон ($Z = 18$). Поэтому в «краткой нотации» электронную конфигурацию цинка записывают так:



Необходимо иметь в виду, что существует и другая форма записи электронных конфигураций, когда подуровни перечисляются в порядке увеличения главного квантового числа n , а при постоянном n – в порядке увеличения l (см. Приложение, табл. П.2):



Обе эти записи эквивалентны, так как перечисляют все подуровни основного состояния атома, но первая более правильно отражает порядок заполнения подуровней.

Наиболее яркое подтверждение существования рассмотренной иерархии подуровней дает *фотоэлектронная спектроскопия*, разработанная в конце 1960-х годов. В этом методе электроны выбиваются из атома с помощью высокоэнергетических фотонов. Если под действием монохроматического пучка света появляются электроны с различными значениями кинетической энергии, то это означает, что эти электроны удалены с соответствующего набора подуровней с различными энергиями связи. На рис. 1.9 показан фотоэлектронный спектр грубого разрешения для водорода, гелия, неона и натрия. В каждом случае мы имеем в полном соответствии

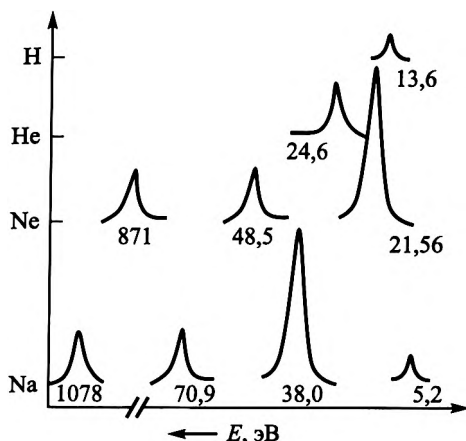


Рис. 1.9. Фотоэлектронные спектры водорода, гелия, неона и натрия

с числом подуровней, входящих в электронные конфигурации этих атомов ($1s^1$, $1s^2$, $1s^2 2s^2 2p^6$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$), 1, 3 или 4 пика.

С точки зрения структуры электронных конфигураций атомов все известные к настоящему времени элементы в соответствии со значением орбитального квантового числа l последнего заполняемого nl -подуровня можно разбить на четыре группы: s -элементы, p -элементы, d -элементы и f -элементы. Например, водород, гелий, литий и бериллий — это s -элементы. Элементы от бора до неона — это p -элементы. Цинк — это d -элемент. Электронные конфигурации всех s - и p -элементов строго следуют $(n + l)$ -правилу. Однако среди d - и f -элементов встречаются исключения. Все они связаны с последовательностями подуровней $[4s, 3d]$, $[5s, 4d]$, $[6s, 4f, 5d]$ и $[7s, 5f, 6d]$, как это видно из табл. 1.5, охватывающей все исключения из первых 86 элементов.

Однако приведенные в табл. 1.5 исключения не имеют принципиального характера. Сущность дела состоит в том, что фигурирующие в скобках комбинации подуровней имеют почти одинаковую энергию (см. рис. 1.8), поэтому они не обязательно заполняются в указанном $(n + l)$ -правиле порядке: внутри каждой скобки s -подуровень всегда заполняется первым, но он может терять один или оба электрона по мере заполнения других указанных в скобке подуровней. Например, в случае $(n - 1) d$ - и ns -подуровней конфигурация $ns^2 (n - 1)d^x$ может оказаться не самой устойчивой, как у атомов Cr и Cu (см. табл. 1.5), но влияние

Таблица 1.5

Исключения из $(n + l)$ -правила для первых 86 элементов

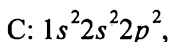
Элемент	Электронная конфигурация	
	$(n + l)$ -правило	фактическая
Cr ($Z = 24$)	[Ar] $4s^2 3d^4$	[Ar] $4s^1 3d^5$
Cu ($Z = 29$)	$4s^2 3d^9$	$4s^1 3d^{10}$
Nb ($Z = 41$)	[Kr] $5s^2 4d^3$	[Kr] $5s^1 4d^4$
Mo ($Z = 42$)	$5s^2 4d^4$	$5s^1 4d^5$
Tc ($Z = 43$)	$5s^2 4d^5$	$5s^1 4d^6$
Ru ($Z = 44$)	$5s^2 4d^6$	$5s^1 4d^7$
Rh ($Z = 45$)	$5s^2 4d^7$	$5s^1 4d^8$
Pd ($Z = 46$)	$5s^2 4d^8$	$5s^1 4d^9$
Ag ($Z = 47$)	$5s^2 4d^9$	$5s^1 4d^{10}$
La ($Z = 57$)	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^0$	[Xe] $6s^2 4f^0 5d^1$
Ce ($Z = 58$)	$6s^2 4f^2 5d^0$	$6s^2 4f^1 5d^1$
Gd ($Z = 64$)	$6s^2 4f^8 5d^0$	$6s^2 4f^7 5d^1$
Ir ($Z = 77$)	$6s^2 4f^{14} 5d^7$	$6s^0 4f^{14} 5d^9$
Pt ($Z = 78$)	$6s^2 4f^{14} 5d^8$	$6s^1 4f^{14} 5d^9$
Au ($Z = 79$)	$6s^2 4f^{14} 5d^9$	$6s^1 4f^{14} 5d^{10}$

таких различий на химию этих элементов минимально и им не следует придавать слишком большого значения. То же самое можно сказать и о $4f$ -элементах (лантаноидах). В атоме лантана ($Z=57$) последний электрон попадает на $5d$ -подуровень. В атомах последующих элементов происходит заполнение $4f$ -подуровня, а $5d$ -подуровень остается свободным. Тем не менее эти детали не заслуживают слишком большого внимания, так как различия в энергии конфигураций $4f^m 5d^{n+1}$ и $4f^{m+1} 5d^n$ очень малы.

Последовательность заполнения подуровней у элементов, следующих за радоном ($Z=86$), происходит по той же схеме: сначала заполняется $7s$ -подуровень, но если он уже занят, то последующие $6d$ - и $5f$ -подуровни имеют столь близкие энергии, что конкурируют друг с другом за электроны с переменным успехом. Но и здесь не столь важна точная конфигурация $5f^m 6d^n$, поскольку в каждом случае две или большее число конфигураций, различающихся по m

и n , отличаются по энергии настолько мало, что точная основная конфигурация нейтрального атома почти не влияет на химические свойства элемента.

До сих пор мы рассматривали размещение электронов в основном состоянии атомов, указывая лишь подуровни. Однако при $l > 0$ имеется несколько атомных орбиталей на каждом подуровне. Например, электронную конфигурацию атома углерода выше мы записали как



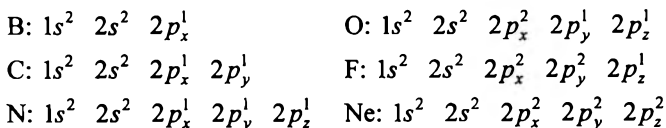
а такая запись ничего не говорит о том, одинаково ли значение m_l для двух p -электронов или нет. Как было установлено Ф. Хундом (1925), имеются две особенности заполнения np -, nd - и nf -подуровней:

1) электроны заполняют разные орбитали до тех пор, пока это возможно;

2) два или большее число электронов, занимающих разные орбитали, имеют параллельные спины, т. е. одно и то же направление спина.

Первая из этих особенностей есть простое следствие наличия заряда у электрона. Поскольку, например, все три p -орбитали имеют одинаковую энергию, но по-разному ориентированы в пространстве (см. рис. 1.5), электроны стремятся занять различные орбитали, чтобы уменьшить силы межэлектронного отталкивания. Параллельную ориентацию спина электронов, занимающих разные орбитали, однако, невозможно объяснить каким-либо простым способом.

С учетом правила Хунда электронные конфигурации всех $2p$ -элементов имеют вид



Таким образом, нейтральному невозбужденному атому каждого химического элемента на основании принципа запрета Паули, $(n + l)$ -правила и правила Хунда можно поставить во взаимно однозначное соответствие набор атомных орбиталей его основного состояния с указанием числа электронов на каждой орбитали – электронную конфигурацию атома. Поскольку почти все свойства элемента определяются последним занятым подуровнем

с наибольшей энергией и разностью энергий между данным подуровнем и следующим, более высоким по энергии, но незаполненным подуровнем, то электронная конфигурация основного состояния является важнейшей характеристикой химического элемента.

Задачи для самостоятельного решения

1.1. Определите, согласно боровской модели, длину волны света, испускаемого атомом водорода, при переходе электрона с энергетического уровня $n = 6$ на энергетический уровень $n = 4$.

1.2. Используя модель частицы в потенциальной яме, найдите скорость электрона v при $n = 1$ и сравните ее значение со скоростью свободного электрона $v = h/\lambda m$ в соответствии с соотношением де Бройля $\lambda = h/p$.

1.3. Нейтральный атом некоторого элемента имеет в основном состоянии следующую электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Укажите на основании этой конфигурации: 1) порядковый номер элемента; 2) число электронов в валентной оболочке; 3) число неспаренных электронов в атоме элемента.

Глава 2

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Д.И. Менделеев в 1871 г. опубликовал две статьи: «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов» и «Периодическая законность химических элементов». В первой из них он подробно описал свойства еще не открытых элементов – аналогов бора, алюминия и кремния (скандия, галлия, германия). Во второй статье, которую Менделеев позднее характеризовал как «...лучший свод моих взглядов и соображений о периодичности элементов...», приведена формулировка Периодического закона:

«свойства элементов (а следовательно, и образованных ими простых и сложных тел) находятся в периодической зависимости от их атомных весов».

Эта формулировка просуществовала вплоть до работ Г. Мозли (1913), который на основании изучения рентгеновских спектров элементов установил, что элементы следуют друг за другом не в порядке увеличения атомного веса, а в порядке увеличения заряда ядра их атомов. Поэтому закон был переформулирован следующим образом:

«свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов».

Следующий этап осознания причин периодичности пришелся на начало 1920-х годов, когда Бор (1922) и Стонер (1924), используя спектроскопические данные, предложили электронные конфигурации для всех известных к тому времени элементов. Из этих работ следовало, что периодичность свойств возникает в связи с периодичностью электронной структуры атома. Подобно тому, как Менделеев убедил научное сообщество в справедливости периодической системы, предсказав существование ряда еще не открытых элементов, так и Бор, исходя из предполагаемой электронной кон-

фигурации еще не открытого элемента $Z=72$, предсказал, что этот элемент является аналогом циркония ($Z=40$). Элемент с $Z=72$ – гафний – действительно был открыт в солях циркония в 1923 г. Д. Костером и Д. Хевеши. Открытие гафния рассматривалось современниками как величайший триумф боровской теории электронных конфигураций атомов.

В конце 1920-х годов на смену теории Бора пришла волновая механика Шрёдингера, в рамках которой были разработаны как качественная теория спектров многоэлектронных атомов, так и метод количественного расчета электронных их конфигураций (метод Хартри – Фока).

Как известно (см. § 1.3), электронная конфигурация атома представляет последовательность (n, l) -подуровней, обозначенных главным n и орбитальным l квантовыми числами. Например, электронная конфигурация атома натрия в основном состоянии содержит следующие подуровни: $1s, 2s, 2p, 3s$, перечисленные в порядке увеличения энергии подуровня. Далее будем характеризовать электронные конфигурации только подуровнями с наибольшей энергией, поскольку все остальные подуровни являются заполненными. Так, для атома натрия подуровень с наибольшей энергией – это $3s$, и в соответствии с этим натрий относят к s -элементам. Элементы, атомы которых в основном состоянии в качестве подуровня с наибольшей энергией имеют np -подуровень, относятся к p -элементам и т. д. Напомним также, что, согласно принципу Паули, максимальное число электронов на каждом подуровне равно $2(2l + 1)$.

Как было установлено спектроскопически, а затем и расчетами по методу Хартри – Фока, последовательность (n, l) -подуровней, упорядоченных по мере роста их энергии, для большинства известных в настоящее время элементов имеет вид (см. табл. 1.4):

$$\begin{aligned} 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, \\ 5d, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, 8s. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Принцип заполнения подуровней, отраженный в последовательности (2.1), принято именовать немецким словом *Aufbau*, поэтому ниже будем называть последовательность (2.1) А-последовательностью. Очевидно, что в А-последовательности периодически повторяются значения орбитального квантового числа l , обозначаемые буквами s, p, d и f , с одновременным увеличением на единицу главного

квантового числа n . Из всех четырех l -периодичностей, скрытых в А-последовательности, первой на основании чисто химических фактов была выявлена в форме восьмигрупповой таблицы Менделеева (1871) периодичность, связанная с повторным появлением s -элементов (s -периодичность).

2.1. Периодическая система Д.И. Менделеева и электроотрицательность атомов химических элементов

Принято считать, что Периодическая система (ПС) появилась на свет 17 февраля 1869 г. в виде таблицы, озаглавленной «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Конечно, это был лишь прообраз современной формы ПС, но уже в этой таблице Менделеев расположил 63 известных к тому времени элемента в порядке возрастания их атомных весов (сверху вниз и слева направо) и указал места в таблице для четырех предполагаемых элементов с атомными весами 45, 68, 70 и 180. Через пять дней, 22 февраля, Д.И. Менделеев закончил статью с изложением принятого им принципа систематизации химических элементов. Эта статья была представлена от имени автора секретарем Русского химического общества (РХО) Н.А. Меншуткиным на заседании РХО 6 марта 1869 г. и опубликована в майском номере журнала РХО под названием «Соотношение свойств с атомным весом элементов».

Менделеев сопроводил статью выводами, в которых под номером 1 значилось: «Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств». Так в словаре химии появилось новое слово – периодичность. Появление же нового слова – это всегда событие, даже если сам предмет уже существовал прежде; оно означает, что наступил решающий момент осознания важности рассматриваемой проблемы. Менделеев это отчетливо понимал: отсюда и отмеченная выше интенсивность работы над статьей и рекордный даже для нашего времени срок ее публикации. Здесь следует отметить, что как и всякое великое открытие в науке, ПС Менделеева была отчасти предвосхищена в работах ряда его предшественников. Собственно говоря, этого не отрицал и сам Менделеев, который, касаясь истории открытия ПС, в своей фарадеевской лекции 1889 г. сказал: «Я вижу ныне ясно, что Штреккер, де Шанкуртуа и Ньюлендс стояли впереди на дороге к периодическому закону и им недоставало только

решимости поставить дело на подобающую ему высоту, с которой видны рефлексы закона на факты».

С сегодняшней точки зрения представляется, что ближе всего к созданию ПС были английский ученый В. Одлинг (1829–1921) и немецкий ученый Л. Мейер (1830–1895). Первые варианты ПС они опубликовали в 1864 г. и последовательно улучшали их по мере уточнения атомных весов элементов. Однако, несмотря на наличие определенных аналогий, было бы ошибочно предполагать, что эти работы как-то повлияли на Менделеева, поскольку он ничего не знал об их существовании, когда пришел к своим результатам 1869 г. Кроме того, ни Одлинг, ни Мейер не выявили «рефлексов закона на факты»: они не сумели сделать проверяемые на опыте предсказания относительно существования неоткрытых еще элементов, на которые отважился Менделеев. По этой причине именно он и стал тем ученым, работы которого оказали решающее влияние на признание мировым научным сообществом ПС в качестве новой парадигмы в химии.

В 1871 г. Менделеев опубликовал две статьи: «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов» и «Периодическая законность химических элементов». В обеих этих статьях впервые появилась горизонтальная форма Периодической системы, в которой элементы расположены в порядке возрастания атомного веса слева направо (периоды) и сверху вниз (группы).

Рассматривая в порядке увеличения атомного веса хорошо известные к 1871 г. «типические элементы» Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Менделеев уверенно выделил два периода, начинающиеся с щелочных металлов и заканчивающиеся галогенами:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
2	Li	Be	B	C	N	O	F
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl

Эти периоды и задают «ритм» всей таблице. Восьмая группа появляется в связи с необходимостью включения в нее *d*-элементов (переходные элементы). Как известно, каждому главному квантовому числу $n \geq 4$ соответствует 10 *d*-элементов. Семь из них можно расположить в виде дополнительного ряда в четвертом и последующих периодах, а оставшиеся три разместить в восьмой

группе (Fe, Co, Ni – в случае $3d$ -элементов). В шестом и седьмом периодах в связи с появлением в каждом из них 14-ти f -элементов (лантаноиды и актиноиды) ситуация резко усложняется. Сам Менделеев в 1906 г., спустя 15 лет после появления своего первого варианта восьмигрупповой таблицы, имея в виду проблему размещения редкоземельных элементов (лантаноиды) в таблице, писал: «Тут мое личное мнение еще ни на чем не остановилось и тут я вижу одну из труднейших задач, представляемых периодической законностью...».

Тем не менее восьмигрупповая таблица Менделеева с различными вариациями (иногда инертные газы He, Ne, Ar... выделяли в «нулевую группу») просуществовала вплоть до наших дней и только с начала 1980-х годов по рекомендации Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК) начал происходить повсеместный переход к так называемой длиннопериодной форме таблицы, содержащей 18 групп. В эту таблицу были включены все элементы от $Z=1$ до $Z=109$, получившие официальное название (названия трансфермиевых элементов от $Z=104$ до $Z=109$ были рекомендованы ИЮПАК в 1997 г.). Помимо этих элементов в Институте тяжелых ионов (Дармштадт, Германия) объявлено об открытии за период с 1994 по 1997 г. элементов с $Z=110-114$. К настоящему времени имеются также свидетельства о существовании элементов с $Z=116$ и $Z=118$.

Современная длиннопериодная форма таблицы с точки зрения квантовой химии – это просто графическое изображение А-последовательности, в котором выявлена периодическая повторяемость s -элементов (каждый период начинается с s -элемента). Это особенно четко видно, если представить таблицу в виде четырех блоков, содержащих по отдельности s -, p -, d - и f -элементы (рис. 2.1). Следуя порядку чередования этих блоков в таблице, ее можно характеризовать как $sfdp$ -таблицу (см. первый форзац книги).

Итак, на смену восьмигрупповой «химической» таблице, в которой элементы размещались по группам на основе их максимальной валентности (например, хлор и марганец попадали в одну группу), пришла восемнадцатигрупповая «квантово-химическая» $sfdp$ -таблица, в которой в одну и ту же группу попадают элементы, имеющие одинаковый (n, l^k) -подуровень с наибольшей энергией. Например, у первой группы $sfdp$ -таблицы все элементы характеризуются подуровнем ns^1 . Отличительной чертой $sfdp$ -таблицы яв-

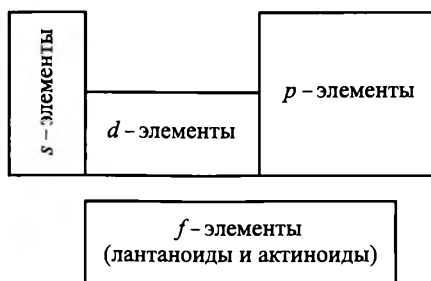


Рис. 2.1. Блочная *sfdp*-структура длиннопериодной формы Периодической таблицы Д.И. Менделеева

ляются четкие тенденции к регулярному изменению энергетических характеристик атомов и их размеров по группам (столбцам) и периодам (строкам).

Так, первая энергия ионизации I_1 (энергия, необходимая для удаления наименее прочно удерживаемого электрона из нейтрального атома в газовой фазе, см. приложение П.4) при движении сверху вниз в группе монотонно падает, а ковалентный радиус r атомов (половина длины гомоатомной связи, см. приложение П.4) растет:

	H	Li	Na	K	Pb	Cs
$I_1, \text{эВ} \dots\dots$	13,6	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
$r, \text{А} \dots\dots$	0,371	1,34	1,54	1,95	2,09	2,32

Подобное поведение указанных величин характеризует все группы *sfdp*-таблицы. Еще одной общей особенностью является резкое отличие свойств первого в группе *s*- или *p*-элемента от свойств последующих.

При движении по периоду таблицы, напротив, наблюдается отчетливая тенденция к увеличению первого потенциала ионизации и уменьшению ковалентного радиуса атомов (рис. 2.2).

Обе эти тенденции можно взять за основу при создании шкалы электроотрицательностей атомов. Под электроотрицательностью (ЭО) понимают способность атома удерживать свои валентные *s*- и *p*-электроны. Эту способность можно оценить по значению потенциала ионизации I (первая энергия ионизации), так как с его увеличением растет энергия, которую надо затратить

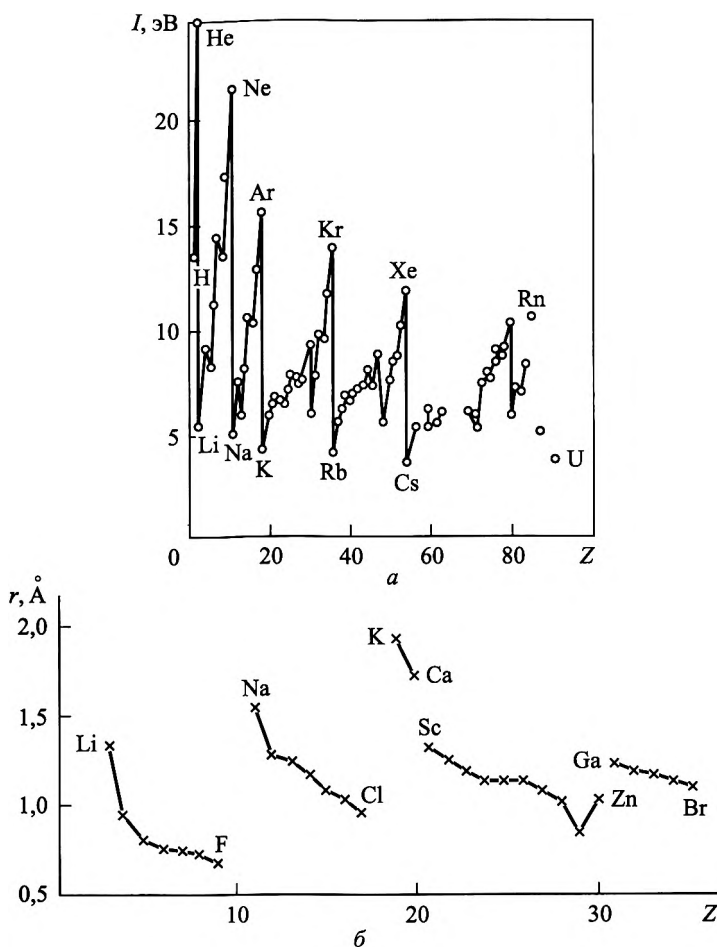


Рис. 2.2. Зависимость первого потенциала ионизации I от порядкового номера элемента Z (а) и зависимость ковалентного радиуса r от Z для нескольких периодов таблицы Д.И. Менделеева (б)

для отрыва электрона от атома. С другой стороны, с уменьшением ковалентного радиуса r растет «ковалентный потенциал» – электростатический потенциал, действующий со стороны ядра на валентный электрон, находящийся на расстоянии r от ядра. В соответствии с этим существуют два основных подхода к выбору значений ЭО атомов, один из которых условно можно назвать «энергетическим»

(используются экспериментальные значения потенциалов ионизации s - и p -электронов), а другой – «геометрическим» (используются экспериментальные значения ковалентных радиусов).

Вначале рассмотрим геометрический подход. В рамках этого подхода создано несколько шкал ЭО, из которых в настоящее время наиболее предпочтительной является шкала Луо – Бенсона, или практическая шкала. В этой шкале значения ЭО $\chi_{\text{ЛБ}}$ находятся по формуле

$$\chi_{\text{ЛБ}} = (m_p + n_s) / r, \quad (2.2)$$

где m_p и n_s – число p - и s -электронов в валентной оболочке атома; r – ковалентный радиус в ангстремах (для d - и f -элементов принимают $m_p = 0$ и $n_s = 0$).

На рис. 2.3 представлены значения $\chi_{\text{ЛБ}}$ для s - и p -элементов 1–6 периодов $sfdp$ -таблицы (см. приложение П.4). В пределах каждого периода $\chi_{\text{ЛБ}}$ является кусочно-линейной функцией атомного номера Z (отдельно для s - и p -элементов). В пределах каждой группы $\chi_{\text{ЛБ}}$ монотонно уменьшается вниз по группе. Как уже отмечалось, элементы второго периода существенно отличаются по свойствам от элементов последующих периодов – это проявляется и в значениях $\chi_{\text{ЛБ}}$ элементов второго периода – они значительно превосходят ЭО элементов третьего и последующих периодов из-за аномально малых размеров атомов элементов Li, Be, B, C, N, O, F. Резкое уменьшение $\chi_{\text{ЛБ}}$ при переходе от второго периода к третьему приводит к интересному явлению – диагональному сходству элементов второго и третьего периодов, особенно сильно проявляющемуся в парах Li/Mg, Be/Al и B/Si. В этих диагоналях, как и в группах, по мере увеличения Z происходит регулярное изменение значений $\chi_{\text{ЛБ}}$ (только в сторону роста, а не уменьшения). Например, для диагонали Li/Mg имеем

Элемент	Li	Mg	Ga	Sn	Bi
$\chi_{\text{ЛБ}}$	0,75	1,54	2,38	2,83	3,29

Рассмотренные закономерные изменения ЭО как по группам, так и по периодам $sfdp$ -таблицы позволяют тесно связать концепцию ЭО с химическими свойствами элементов. Этот аспект использования ЭО основан на принципе «выравнивания» ЭО при образовании химических связей. Следствием этого выравнивания

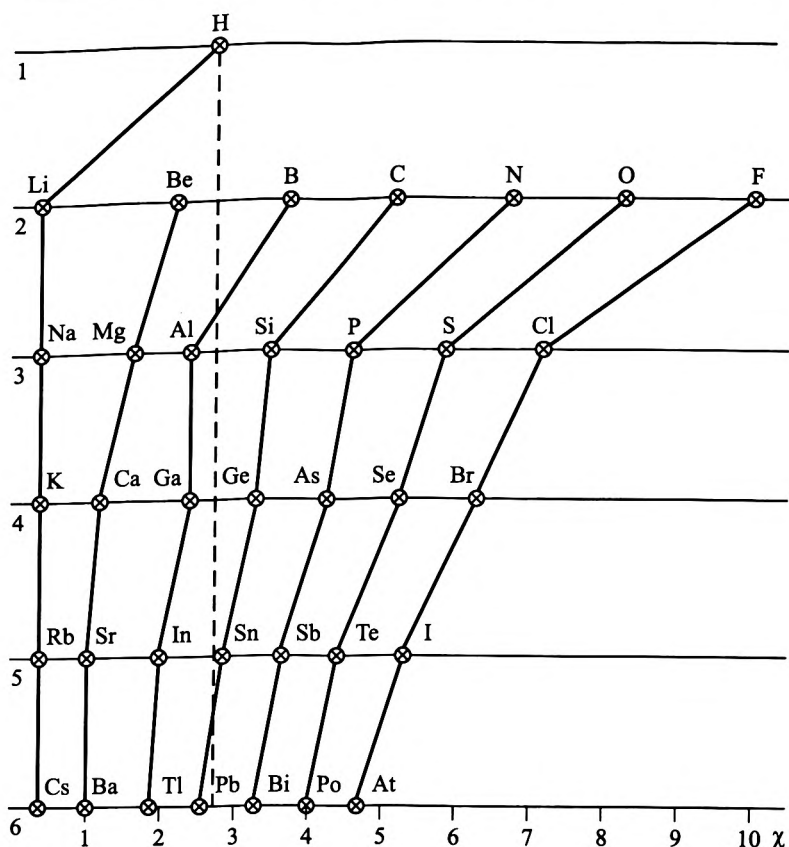


Рис. 2.3. Изменения ЭО атомов s - и p -элементов по группам Периодической таблицы Д.И. Менделеева

является появление парциальных зарядов δ^+ и δ^- на атомах в химических соединениях. Как правило, при образовании бинарного соединения атом с большим значением ЭО приобретает отрицательный заряд, а атом с меньшим – положительный.

Приведем один пример такого рода, связанный с общепринятым условным делением элементов на металлы и неметаллы по диагонали В, Si, As, Te, At (металлы – слева от диагонали). Указанное деление, оказывается, можно осуществить на основе изучения заряда атома водорода в его соединениях с другими элементами. При соединении с металлами водород в гидридах

типических металлов приобретает отрицательный заряд (например, $\text{Li}^{\delta+}\text{H}^{\delta-}$), а при соединении с неметаллами – положительный ($\text{H}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$). Поэтому к металлам следует отнести все элементы, ЭО которых меньше ЭО водорода. В шкале Луо – Бенсона исключения из этого правила составляют лишь три постпереходных металла: Sn, Bi и Pb (см. рис. 2.3). В других шкалах значения ЭО, меньшие ЭО для водорода, помимо металлов имеют и неметаллы (B, Ge, Sb). Это обстоятельство является еще одним свидетельством в пользу шкалы Луо – Бенсона.

Помимо практической шкалы к группе геометрических шкал ЭО следует отнести шкалы, в которых вместо экспериментально измеренных ковалентных радиусов используются расчетные квантово-химические радиусы элементов. Интересно, что к такого рода шкалам можно отнести и самую первую шкалу ЭО – шкалу Полинга (1932). Значения ЭО в этой шкале установлены по косвенным данным – стандартным энтальпиям образования двухатомных молекул АВ. Л. Полинг предположил, что эта величина пропорциональна квадрату разности ЭО, образующих молекулу атомов А и В. Поскольку из экспериментальных данных можно было определить лишь разности ЭО, то Полингу пришлось постулировать значение ЭО для самого электроотрицательного из элементов – фтора: $\chi_{\text{П}} = 4,00$.

На первый взгляд, шкала Полинга никак не связана ни с потенциалами ионизации, ни с размерами атомов. Однако, как показал Овада (1983), шкалу Полинга можно полностью воспроизвести, если принять, что характерный размер атома определяется расстоянием до минимума радиальной функции электронной плотности атома. В этом случае ЭО как потенциал, действующий со стороны ядра на внешние электроны для элементов второго и последующих периодов, определяется следующей формулой:

$$\chi_{\text{П}} = \frac{(m_p + n_s + 1)}{2} f(N), \quad (2.3)$$

$$f(N) = \left[1 - \frac{2}{9}(N - 1)^{1/2} \right], \quad N \geq 1,$$

где N – уменьшенный на единицу номер периода таблицы Менделеева.

Например, для элементов второго ($f(N)=1$) и третьего ($f(N)=7/9$) периодов имеем, почти в полном соответствии со шкалой Полинга, следующие значения ЭО (см. приложение П.4):

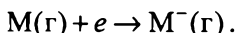
Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,8	1,2	1,5	1,8	2,3	2,7	3,1

Поэтому можно утверждать, что шкала Полинга относится к классу шкал, основанных на размерах атома.

Остановимся теперь кратко на энергетических шкалах ЭО. Первым, кто использовал потенциалы ионизации для установления количественной шкалы ЭО, был Малликен (1934). Он определил ЭО как среднее арифметическое от потенциала ионизации I и сродства атома к электрону A :

$$\chi_M = \frac{I + A}{2}. \quad (2.4)$$

Сродством к электрону называется изменение энергии E , происходящее при присоединении электрона к атому или иону в газовой фазе. Для нейтрального атома этот процесс можно представить уравнением



Для большинства нейтральных атомов и всех положительно заряженных ионов присоединение электрона сопровождается выделением энергии и поэтому сродство к электрону $A = -E_A$ имеет для них положительную величину (см. приложение, табл. П.3).

Однако Малликен рассматривал атом в возбужденном (валентном) состоянии, поэтому численное значение χ_M зависело от поведения атома в конкретной молекуле. Например, для углерода приходилось использовать до семи значений χ_M . Только в 1978 г. Парр в контексте своих исследований по квантово-механическому обоснованию концепции ЭО предложил использовать определение Малликена лишь применительно к основному состоянию атома, а совокупность соответствующих значений χ_{MA} назвал «абсолютной шкалой ЭО». Если I и A выражены в электронвольтах, то диапазон значений χ_{MA} лежит в интервале от 10,4 для F до 2,18 для Cs.

Таким образом, *sfdp*-таблица позволяет объединить все элементы в легко обозримую последовательность строк и столбцов, удобную для выделения с помощью понятия ЭО различных их совокупностей. В этом отношении она играет исключительно важную роль в преподавании химии как научной дисциплины. Именно вокруг *sfdp*-таблицы традиционно консолидируется весь огромный фактический материал, относящийся к химии элементов (подробнее см. ч. V).

2.2. Закон. Система. Таблицы*

В приведенных в начале главы формулировках Периодического закона не определены ни свойства элементов, о которых идет речь (у элементов, кстати, имеются и непериодические свойства), ни конкретный вид «периодической зависимости». Поэтому любой из рассмотренных двух вариантов Закона сам по себе бесполезен без одновременной демонстрации Периодической таблицы (далее – просто Таблица). В связи с этим неудивительно, что в некоторых курсах общей химии и общей физики Закон часто вообще не упоминается, а рассматривается лишь Таблица.

Естественно, что Менделеев сформулировал Закон в недостаточно четких терминах, так как первые шаги познания всегда начинаются с интуитивного понимания проблемной ситуации в целом. Однако, поскольку с современной точки зрения установление какого-либо закона прежде всего означает создание или использование адекватного математического выражения, существует настоятельная необходимость поиска количественной формулировки Закона. Только такая формулировка позволит разорвать «порочный круг» в определениях Закона через Таблицу и Таблицы – через Закон.

Если приписать каждому (n, l) -подуровню его порядковый номер N в A -последовательности (см. уравнение (2.1)), то можно констатировать, что по мере роста N от 1 до 20 в A -последовательности периодически повторяются значения орбитального квантового числа l , обозначаемые буквами s, p, d и f , с одновременным увеличением на единицу главного квантового числа n .

*Здесь приводятся материалы, опубликованные авторами в последние годы. Эти работы являются дальнейшим развитием вопроса систематики химических элементов и представляют интерес для читателей, желающих углубить свои знания в этой области.

f													$4f$			
d							$3d$			$4d$				$5d$		
p			$2p$		$3p$			$3p$			$5p$				$6p$	
s	$1s$	$2s$		$3s$		$4s$			$5s$			$6s$				$7s$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	N															

Рис. 2.4. Графическое представление А-последовательности в форме клеточной диаграммы

Для выявления закономерности, описывающей повторение значений l , удобно перейти к графическому представлению А-последовательности в форме клеточной диаграммы (рис. 2.4). На этой диаграмме по горизонтальной оси отложен порядковый номер (n, l) -подуровня N , а по вертикальной оси – буквенное значение орбитального квантового числа l . В математическом отношении рис. 2.4 есть просто график функции, отображающий множество порядковых номеров N на множество (n, l) -подуровней. На таком графике отчетливо видно, что для каждого конкретного значения l , начиная с $(l+1, l)$ -подуровня с порядковым номером $N=l(l+1)+1$, разности номеров, через которые повторяются значения l , образуют следующие ряды чисел:

$$\begin{array}{rcl}
 s & 1, & 2, 2, 3, 3, 4, 4 \\
 p & & 2, 3, 3, 4, 4 \\
 d & & & 3, 4, 4 \\
 f & & & & 4
 \end{array} \quad (2.5)$$

От этих чисел легко перейти к общему правилу, описывающему наблюдаемое регулярное повторение значений l в А-последовательности. Для этого присвоим каждой разности ΔN_l при фиксированном l ее порядковый номер $k(\Delta N_{lk})$. Например, для $l = s$

$$\begin{array}{ccccc}
 \Delta N_{s1} & \Delta N_{s2} & \Delta N_{s3} & \Delta N_{s4} & \Delta N_{s5} \\
 1 & 2 & 2 & 3 & 3
 \end{array} \quad (2.6)$$

Очевидно, что разности с нечетными номерами k образуют целочисленную последовательность с общим элементом $(k+1)/2$, а разности с четными номерами – последовательность с общим эле-

ментом $k/2 + 1$. Эти элементы отличаются друг от друга на $1/2$, поэтому общий элемент исходной последовательности (2.6) можно представить в виде

$$\Delta N_{sk} = \left(\frac{k}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \frac{1 - (-1)^k}{2}. \quad (2.7)$$

При нечетных k это выражение будет совпадать с общим элементом для нечетных ΔN_{sk} , а при четных k – с общим элементом для четных ΔN_{sk} . В более компактной форме (2.7) имеет вид

$$\Delta N_{sk} = \frac{2k+3}{4} + \frac{(-1)^k}{4}. \quad (2.8)$$

Легко проверить, что подстановка последовательных значений $k=1, 2, 3, \dots$ в формулу (2.8) правильно воспроизводит последовательность (2.6).

Для нахождения разности номеров при любом l достаточно принять во внимание, что эти разности, согласно (2.5), имеют те же значения, что и при $l=s$, только со сдвигом на $2l$ номера:

$$\Delta N_{lk} = \frac{2(k+2l)+3}{4} + \frac{(-1)^k}{4}. \quad (2.9)$$

Например, при $l=p=1$ для последовательности значений ΔN_{p1} , ΔN_{p2} , ΔN_{p3} , ... получим следующий ряд чисел: 2, 3, 3, 4, 4, ..., который полностью совпадает с последовательностью чисел, найденной ранее простой инспекцией (см. рис. 2.4). В общем случае при любых значениях l первая разность ΔN_{l1} , согласно (2.9), равна $(l+1)$, вторая и третья разности совпадают и равны $(l+2)$, совпадают четвертая и пятая разности, равные $(l+3)$, и т. д.

Теперь мы достаточно подготовлены к тому, чтобы дать количественную формулировку Закону на основе наблюдаемой периодичности повторения значений l при росте порядкового номера подуровня N .

В последовательности (n, l) -подуровней электронных конфигураций нейтральных невозбужденных атомов химических элементов, начиная с $(l+1, l)$ -подуровня с порядковым номером N , равным $[l(l+1)+1]$, значение орбитального квантового числа l периодически повторяется с ростом N через $l+1, l+2, l+2, l+3, l+3, l+4, l+4, \dots$ номера при одновременном увеличении на единицу главного квантового числа n .

Очевидно, что данная количественная формулировка Закона играет в краткости приведенным выше качественным формулировкам. Однако, в отличие от качественных, количественная формулировка содержит всю информацию о том, что и как меняется в электронных конфигурациях по мере увеличения энергии подуровней безотносительно к каким-либо другим формам представления этой информации. И, более того, количественная формулировка позволяет дать конструктивные определения таким связанным с Законом понятиям, как Система и Таблица.

Если обратиться к современным определениям Системы и Таблицы, то нетрудно заметить тенденцию к отождествлению Системы с Таблицей. Так, согласно «Химической энциклопедии» (т. 3, 1992, с. 482): «Периодическая система химических элементов, упорядоченное множество химических элементов, их естественная классификация, являющаяся табличным выражением периодического закона Менделеева». Поскольку в этом определении подразумевается качественная формулировка Закона, то ясно, что оно не выделяет какую-либо определенную Таблицу, а справедливо для любой из сотен вариантов Таблицы, предложенных к настоящему времени. В свете количественной формулировки Закона, как сам Закон, так и Система и Таблица образуют иерархически сопряженную цепочку понятий, каждая из которых имеет право на самостоятельное существование.

Основополагающую роль в этой цепочке играет Закон. Систему естественно определить как специальное графическое представление лежащей в основе Закона А-последовательности (см. рис. 2.4). При желании это представление можно трансформировать в поэлементную форму, в которой при фиксированном N элементы, например $1s$ (водород) и $1s^2$ (гелий) при $N=1$, располагаются в вертикальном столбце друг над другом с отсчетом атомного номера снизу вверх. Благодаря своей способности наглядно отображать электронную структуру атома, поэлементные формы рис. 2.4 уже неоднократно использовались в литературе либо в виде «Таблицы электронных конфигураций основных состояний атомов», либо как одного из вариантов Таблицы. Кроме того, в отличие от рис. 2.4, во всех этих случаях подразумевалось, что порядковый номер подуровня N отсчитывается вверх или вниз по вертикальной оси.

Поскольку Система отображает в графической форме периодическую повторяемость сразу всех четырех значений орбитального

квантового числа l , то она достаточно громоздка. Поэтому в приложениях целесообразно от Системы перейти к Таблице, определив ее как специальное представление отдельной l -периодичности Системы. Специальный вид каждой из четырех возможных таблиц (s -, p -, d - и f -периодичностей) заключается в том, что они состоят из столбцов, включающих подуровни только с одним и тем же значением l , причем в каждом столбце подуровни идут в порядке увеличения главного квантового числа n сверху вниз. Сами столбцы расположены относительно друг друга так, чтобы подуровни, образующие строки таблицы, следовали бы в порядке увеличения N в А-последовательности слева направо и первым стоял бы столбец, содержащий то значение l , периодичность которого отображает таблица. Например, отображающая s -периодичность таблица Менделеева (длиннопериодный вариант) в описанном подуровневом представлении имеет вид, показанный на рис. 2.5, а (числа в скобках под обозначением подуровня соответствуют порядковому номеру подуровня в А-последовательности). Эту таблицу можно характеризовать также перечислением составляющих ее столбцов в порядке их следования как $sfdp$ -таблицу.

Другие три таблицы, отображающие p -, d - и f -периодичности, представлены на рис. 2.5, б–г. Все они могут быть получены из $sfdp$ -таблицы путем повторного переноса крайнего правого l -столбца в положение крайнего левого столбца с одновременным сдвигом его на один подуровень вниз. Получающиеся при этом последовательности столбцов образуют $psfd$ -, $dpsf$ - и $fdps$ -таблицы. Все эти таблицы в поэлементной форме (элементы в порядке увеличения атомного номера располагаются вдоль строки таблицы без нарушения нумерации подуровней) были предложены ранее как альтернативные варианты таблицы Менделеева. Теперь можно утверждать, что существование этих четырех, не исключających, а дополняющих друг друга «правильных конфигураций» в конечном счете вытекает из количественной формулировки Закона.

Преимущественное использование в химии $sfdp$ -таблицы обусловлено в первую очередь тем, что значительная часть физико-химических свойств элементов объясняется двумя тенденциями, четко обнаруживающимися при движении слева направо по строке этой таблицы: увеличением энергии ионизации и уменьшением размеров атомов. Однако с точки зрения отображения электронной структуры атомов предпочтительнее является $fdps$ -таблица,

<i>s</i>	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>p</i>
1 <i>s</i> (1)			
2 <i>s</i> (2)			2 <i>p</i> (3)
3 <i>s</i> (4)			3 <i>p</i> (5)
4 <i>s</i> (6)		3 <i>d</i> (7)	4 <i>p</i> (8)
5 <i>s</i> (9)		4 <i>d</i> (10)	5 <i>p</i> (11)
6 <i>s</i> (12)	4 <i>f</i> (13)	5 <i>d</i> (14)	6 <i>p</i> (15)
7 <i>s</i> (16)	5 <i>f</i> (17)	6 <i>d</i> (18)	6 <i>p</i> (19)
8 <i>s</i> (20)			

a

<i>p</i>	<i>s</i>	<i>f</i>	<i>d</i>
	1 <i>s</i> (1)		
	2 <i>s</i> (2)		
2 <i>p</i> (3)	3 <i>s</i> (4)		
3 <i>p</i> (5)	4 <i>s</i> (6)		3 <i>d</i> (7)
4 <i>p</i> (8)	5 <i>s</i> (9)		4 <i>d</i> (10)
5 <i>p</i> (11)	6 <i>s</i> (12)	4 <i>f</i> (13)	5 <i>d</i> (14)
6 <i>p</i> (15)	7 <i>s</i> (16)	5 <i>f</i> (17)	6 <i>d</i> (18)
7 <i>p</i> (19)	8 <i>s</i> (20)		

б

<i>d</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>f</i>
		1 <i>s</i> (1)	
		2 <i>s</i> (2)	
	2 <i>p</i> (3)	3 <i>s</i> (15)	
	3 <i>p</i> (5)	4 <i>s</i> (6)	
3 <i>d</i> (7)	4 <i>p</i> (8)	5 <i>s</i> (9)	
4 <i>d</i> (10)	5 <i>p</i> (11)	6 <i>s</i> (12)	4 <i>f</i> (13)
5 <i>d</i> (14)	6 <i>p</i> (15)	7 <i>s</i> (16)	5 <i>f</i> (17)
6 <i>d</i> (18)	7 <i>p</i> (15)	8 <i>s</i> (20)	

в

<i>f</i>	<i>d</i>	<i>p</i>	<i>s</i>
			1 <i>s</i> (1)
			2 <i>s</i> (2)
		2 <i>p</i> (3)	3 <i>s</i> (4)
		3 <i>p</i> (5)	4 <i>s</i> (6)
	3 <i>d</i> (7)	4 <i>p</i> (8)	5 <i>s</i> (9)
	4 <i>d</i> (10)	6 <i>p</i> (11)	6 <i>s</i> (12)
4 <i>f</i> (13)	5 <i>d</i> (14)	6 <i>p</i> (15)	7 <i>s</i> (16)
5 <i>f</i> (17)	6 <i>d</i> (18)	7 <i>p</i> (19)	8 <i>s</i> (20)

г

Рис. 2.5. Подуровневое представление периодических таблиц химических элементов, отражающих периодичность элементов: *s*-таблица (*a*); *p*-таблица (*б*); *d*-таблица (*в*); *f*-таблица (*г*)

которая в наиболее последовательной форме отражает инфраструктуру А-последовательности – $(n + l)$ -правило (см. § 1.3), – так как все подуровни, находящиеся в отдельном периоде этой таблицы,

имеют одинаковую сумму ($n + l$). Наконец, что касается *psfd*- и *dpsf*-таблиц, то их удобно использовать в кристаллохимических исследованиях.

Таким образом, для объяснения и описания свойств окружающего нас мира химических элементов необходимы все четыре периодичности, скрытые в А-последовательности.

Задачи для самостоятельного решения

2.1. Томкеев (1951) предложил следующую формулу для числа элементов в каждом периоде таблицы Д.И. Менделеева:

$$L_n = \frac{[2n + 3 + (-1)^n]^2}{8},$$

где L_n – число элементов в n -м периоде; n – номер периода.

Выведите формулу для нахождения порядковых номеров инертных газов Z_n на основе формулы Томкеева.

2.2. Учитывая различия в электроотрицательностях элементов, расположите перечисленные ниже соединения в ряд по возрастанию полярности связи: NaBr, NaF, CaS, MgO, HF, AlP.

Глава 3

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Основной объект изучения в химии – это выделенные совокупности атомов, называемые молекулами. Понятие химической связи как причины образования молекул сформировалось еще до создания квантовой химии, когда при представлении структурных формул взаимодействия между атомами стали изображать валентными штрихами. Многообразие молекул обусловило многообразие типов химической связи, характерных для определенных классов молекул: появились такие термины, как связь ионная, ковалентная, донорно-акцепторная и др.

В квантовой химии молекула рассматривается как система, состоящая из ядер и электронов, и понятие химической связи имеет в ней иной смысл, чем валентный штрих в теории химического строения. Сила, действующая на отдельное ядро в молекуле, представляет собой суммарный результат проявления классических сил кулоновского отталкивания со стороны других ядер и сил притяжения со стороны непрерывно распределенного в пространстве вокруг ядер электронного облака. Поэтому задача исследования химической связи сводится к тому, чтобы найти распределение электронов в поле всех ядер конкретной молекулы путем решения соответствующего молекулярного уравнения Шрёдингера.

Подобно уравнению Шрёдингера для многоэлектронного атома (см. § 1.3), молекулярное уравнение Шрёдингера можно решить только приближенно. Прежде всего используется так называемое адиабатическое приближение, согласно которому распределение электронов в молекуле можно найти, считая ядра неподвижными (если ядра смещаются, то распределение электронов мгновенно приспособляется к новому потенциалу, а ядра нечувствительны к быстрым флуктуациям электронов). В математическом отношении адиабатическое приближение выражается в том, что волновую функцию молекулы $\psi(\tilde{r}, \tilde{R})$ можно представить в виде

$$\psi(\tilde{r}, \tilde{R}) = \psi_e(\tilde{r}, \tilde{R})\psi_n(\tilde{R}), \quad (3.1)$$

где $\psi_e(\tilde{r}, \tilde{R})$ – волновая функция электронов, зависящая от совокупности координат электронов $\tilde{r} = r_i, r_j, \dots$ и координат ядер $\tilde{R} = R_1, R_2, \dots$, входящих в ψ_e , в качестве параметров, например, параметрическая зависимость ψ_e от координат ядер для двухатомной молекулы записывается через межъядерное расстояние R (для гомоядерных молекул $R_{AA}/2$ называется ковалентным радиусом); $\psi_n(\tilde{R})$ – волновая функция ядер.

Соотношение (3.1) позволяет разделить переменные в уравнении Шрёдингера для молекул. Действительно, запишем стационарное уравнение Шрёдингера для молекул в операторной форме (см. § 1.1):

$$\hat{H}\psi(\tilde{r}, \tilde{R}) = E\psi(\tilde{r}, \tilde{R}), \quad (3.2)$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона для молекулы (гамильтониан),

$$\hat{H} = -\sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_i \right) - \sum_j \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j \right) + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}. \quad (3.3)$$

Здесь M_i – массы ядер; m – масса электрона; V_{nn} , V_{ne} , V_{ee} – члены, соответствующие потенциальной энергии взаимодействия ядер, электронов с ядрами и электронов между собой; Δ – оператор Лапласа.

В адиабатическом приближении пренебрегают кинетической энергией ядер, и уравнение (3.2) с учетом (3.1) распадается на два уравнения:

$$\hat{H}_e\psi_e(\tilde{r}, \tilde{R}) = E_e(\tilde{R})\psi_e(\tilde{r}, \tilde{R}), \quad (3.4)$$

где

$$\hat{H}_e = -\sum_j \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j \right) + V_{ne} + V_{ee};$$

$$\hat{H}_n\psi_n(\tilde{R}) = E_n\psi_n(\tilde{R}), \quad (3.5)$$

где

$$\hat{H}_n = -\sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_i \right) + E_e(\tilde{R}).$$

Здесь $E_e(\vec{R})$ – полная энергия электронов плюс энергия кулоновского отталкивания ядер.

Уравнения (3.4)–(3.5) решают в такой последовательности. Сначала решают электронное уравнение (3.4) при фиксированных значениях \vec{R} , а затем полученные значения $E_e(\vec{R})$ используют для исследования колебательной и вращательной динамики ядер согласно уравнению (3.5). Погрешность адиабатического приближения имеет такой же порядок величины, как отношение массы электрона к массе ядра. Поэтому чем тяжелее ядра, тем точнее это приближение.

Основной интерес для химии представляют решения электронного уравнения (3.4). Наиболее естественный путь к нахождению этих решений состоит, как и в случае многоэлектронного атома, в использовании одноэлектронного приближения (см. § 1.3). Существует много вариантов этого приближения, но суть их одна – всегда считается, что движение различных электронов происходит независимо друг от друга, и волновая функция многоэлектронной системы может быть представлена в виде произведения отдельных одноэлектронных волновых функций – *молекулярных орбиталей*. Правильная волновая функция, как и в случае атома, должна учитывать тождественность электронов и принцип запрета Паули.

Таким образом, результатом решения уравнения (3.4) являются упорядоченная по возрастанию энергии последовательность молекулярных орбиталей и распределение электронов по этим орбиталям, т. е. электронная конфигурация молекулы в основном состоянии.

Помимо одноэлектронного приближения существуют и более точные подходы, учитывающие взаимодействие электронов друг с другом. Однако в своей повседневной работе химики обычно используют только упрощенную качественную теорию одноэлектронных молекулярных орбиталей, позволяющую правильно объяснить как структуру, так и наблюдаемые свойства всех типов молекул. Дело в том, что в химии, как и в других естественных науках, ориентировочные ответы и предсказания относительно существенных моментов в конечном счете оказываются важнее точного знания несущественных деталей. Элементы качественной теории молекулярных орбиталей и являются предметом рассмотрения следующего параграфа.

3.1. Метод молекулярных орбиталей

Решение молекулярного уравнения Шрёдингера является трудной задачей. Поэтому возникла привлекательная идея о том, что молекулярные орбитали (МО) конкретной молекулы могут быть представлены в виде сумм и разностей атомных орбиталей (АО) входящих в нее атомов. Такое приближение носит сокращенное название МОЛКАО, где ЛКАО – аббревиатура словосочетания «линейные комбинации атомных орбиталей». Помимо развития наглядных представлений о распределении электронов в молекуле МОЛКАО могут использоваться и при численном решении уравнения Шрёдингера. Для двухатомной молекулы АВ, например, могут быть образованы две МО, волновые функции которых имеют вид

$$\begin{aligned}\psi(AB) &= \psi_A + \psi_B, \\ \psi^*(AB) &= \psi_A - \psi_B,\end{aligned}\tag{3.6}$$

где ψ_A и ψ_B – соответствующие атомные орбитали атомов А и В.

Вместо линейной комбинации $\psi_A - \psi_B$ можно использовать комбинацию $\psi_B - \psi_A$, поскольку вероятность нахождения электрона в определенном месте соответствует величине $\psi^2(AB)$.

Орбитали ψ и ψ^* отличаются друг от друга тем, что волновые функции ψ_A и ψ_B усиливают друг друга в области между атомными ядрами при образовании ψ , но ослабляют друг друга при образовании ψ^* . Поэтому ψ называют связывающей МО, а ψ^* – разрыхляющей (антисвязывающей) МО.

Вероятностное распределение электронной плотности в молекуле передается квадратами функций (3.6):

$$\begin{aligned}\psi^2 &= \psi_A^2 + 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2, \\ (\psi^*)^2 &= \psi_A^2 - 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2.\end{aligned}\tag{3.7}$$

Приведенные выражения различаются знаком слагаемого $2\psi_A\psi_B$, характеризующего «перекрывание» орбиталей. Интеграл

$$S = \int \psi_A \psi_B dV,\tag{3.8}$$

где dV – дифференциальный элемент объема, называется *интегралом перекрывания*. На связывающей орбитали перекрывание по-

ложительно, электронная плотность между ядрами повышена и происходит упрочнение связанного состояния ядер. На разрыхляющей орбитали электроны находятся в областях пространства, где притяжение их ядрами ослаблено и, как результат, связанное состояние ядер ослабляется (разрыхляется).

Рассмотрим запись уравнений (3.6) и (3.7) применительно к конкретным атомным орбиталям в порядке увеличения их энергии. Подобно тому как изучение электронной структуры атомов (см. гл. 1) начиналось с атома водорода, электронную структуру двухатомных молекул удобно пояснить на примере молекулы водорода.

В случае молекулы H_2 очевидно, что нужно использовать для построения ψ и ψ^* $1s$ -орбитали каждого атома водорода:

$$\begin{aligned}\psi(H_2) &= \psi_{1s} + \psi_{1s}, \\ \psi^*(H_2) &= \psi_{1s} - \psi_{1s}.\end{aligned}\quad (3.9)$$

Пространственная форма ψ_{1s} (см. рис. 1.5) – это шар с положительным значением ψ_{1s} . Поэтому можно предположить (точные расчеты это подтверждают), что МО $\psi(H_2)$ имеет форму простого симметричного эллипсоида (рис. 3.1, а) и обозначается символом σ_{1s} , поскольку она образована из $1s$ -орбиталей. Напротив, $\psi^*(H_2)$ равна нулю между ядрами, положительна у одного ядра и отрицательна у другого (рис. 3.1, б). Она обозначается как σ_{1s}^* .

Результаты расчетов энергии σ_{1s} - и σ_{1s}^* -орбиталей, выполненные с использованием МОЛКАО по молекулярному уравнению Шрёдингера (3.4) в зависимости от межъядерного расстояния, представ-

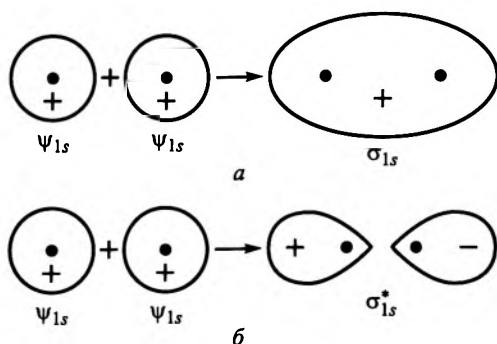


Рис. 3.1. Образование МО:

связывающей σ_{1s} (а) и разрыхляющей σ_{1s}^* (б) из двух $1s$ -орбиталей

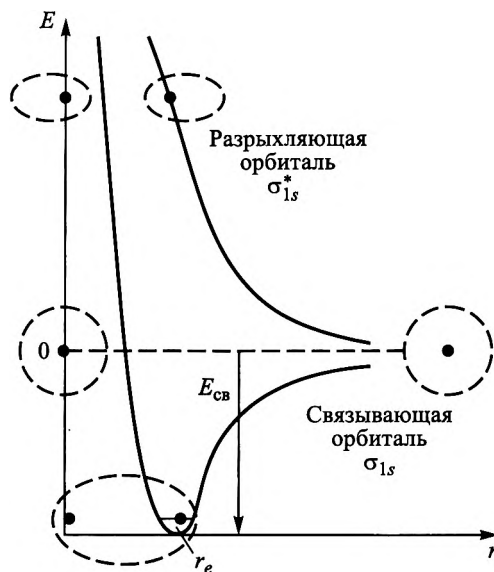


Рис. 3.2. Зависимость энергии связывающей σ_{1s} и разрыхляющей σ_{1s}^* орбиталей от межъядерного расстояния в молекуле H_2 (пунктиром показаны положения разьединенных и объединенных атомов водорода)

лены на рис. 3.2. Для связывающей σ_{1s} -орбитали получается типичная потенциальная кривая для двухатомных молекул, существование минимума на которой указывает на наличие связи между атомами. Глубину минимума энергии по отношению к энергии полностью разделенных атомов называют энергией связи $E_{св}$. В то же время, у σ_{1s}^* -орбитали минимума нет, и зависимость имеет вид типичной кривой отталкивания.

Более компактно соотношение между энергиями орбиталей при равновесном расстоянии между атомами двухатомной молекулы можно представить с помощью так называемой энергетической диаграммы. На такой диаграмме схематично в порядке возрастания энергии перечисляются как АО исходных атомов А и В (квадраты), так и МО молекулы АВ (круги) с указанием спинов электронов, находящихся на этих орбиталях.

Энергетическая диаграмма молекулы водорода изображена на рис. 3.3. Связывающая орбиталь обладает энергией, которая на

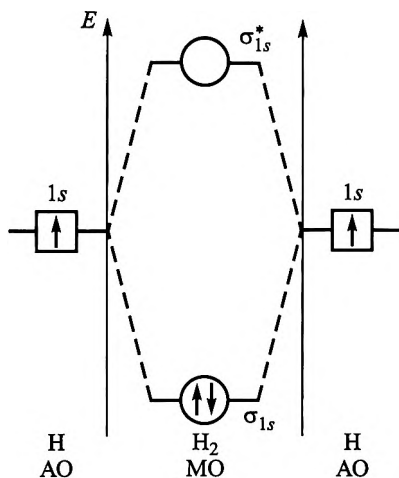


Рис. 3.3. Энергетическая диаграмма молекулы H_2

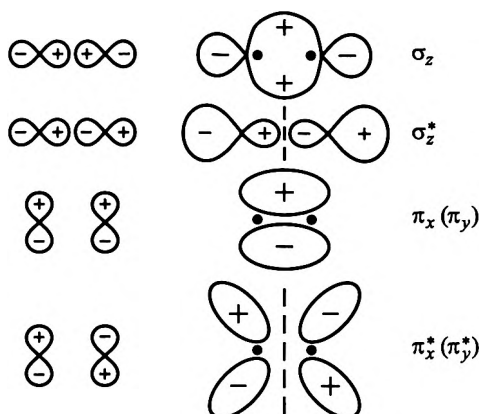
458 кДж/моль ниже, чем исходные $1s$ -орбитали изолированных атомов водорода, а энергия разрыхляющей орбитали, наоборот, выше их приблизительно на такую же величину. Очевидно, что двум электронам в молекуле водорода выгодно занять связывающую орбиталь, так как при этом энергетическое состояние молекулы достигает минимума. Спины двух электронов, занимающих эту орбиталь, согласно принципу Паули, должны иметь противоположные направления или, как говорят, электроны должны быть «спарены».

Если нам известна энергетическая диаграмма нейтральной молекулы водорода, то легко построить связанные с ней энергетические диаграммы ионов H_2^+ и H_2^- . Единственный электрон H_2^+ будет располагаться на σ_{1s} -орбитали и энергия связи $E_{св}(H_2^+)$ несколько уменьшится по сравнению с $E_{св}(H_2)$. В случае H_2^- добавочный электрон займет σ_{1s}^* -орбиталь и $E_{св}(H_2^-)$ также уменьшится по сравнению с $E_{св}(H_2)$. Каждому перечисленному варианту размещения электронов на МО молекулы можно поставить в соответствие *порядок (кратность) связи* K , определяемый числом электронов, находящихся на связывающей (N_e) и разрыхляющей (N_e^*) орбиталях:

$$K = \frac{N_e - N_e^*}{2}. \quad (3.10)$$

Для молекулы H_2 $K=(2-0)/2=1$. Для иона H_2^+ $K=(1-0)/2=1/2$ и для иона H_2^- $K=(2-1)/2=1/2$. Чем больше значение K , тем, как правило, прочнее молекула. Если $K=0$, то связанное состояние двух ядер не образуется. Например, для иона H_2^{2-} $K=(2-2)/2=0$ и такого иона не существует. То же самое можно сказать и о молекуле He_2 .

Наконец, на основе энергетической диаграммы можно судить о магнитных свойствах молекулы H_2 и ее ионов (см. рис. 3.3). В молекуле H_2 электроны спарены, и она диамагнитна. В ионах H_2^+ и

Рис. 3.4. Форма σ_z - и π_x -(π_y)-орбиталей

H_2^- имеются неспаренные электроны, и они парамагнитны. Простейшее физическое проявление свойств парамагнетизма и диамагнетизма состоит в том, что под действием магнитного поля вещество, состоящее из парамагнитных молекул, втягивается в него, а диамагнитное вещество, наоборот, выталкивается.

До сих пор мы рассматривали только σ_{1s} - и σ_{1s}^* -орбитали. Орбитали σ_{2s} и σ_{2s}^* располагаются на энергетической диаграмме выше этих орбиталей и перекрываются как $1s$ -орбитали (см. рис. 3.1). Однако в том случае, когда атомы содержат $2p$ -орбитали, возникает новая ситуация: p -орбитали являются трижды вырожденными (см. рис. 1.5) и состоят из АО p_x , p_y , p_z , ориентированных вдоль координатных осей x , y , z . Эти орбитали формируют один набор σ_z - и σ_z^* -орбиталей и два вырожденных набора $\pi_{x,y}$ - и $\pi_{x,y}^*$ -орбиталей согласно уравнениям (рис. 3.4):

$$\begin{aligned}\sigma_z &= 2p_z + 2p'_z, \\ \sigma_z^* &= 2p_z - 2p'_z;\end{aligned}\tag{3.11}$$

$$\begin{aligned}\pi_y &= 2p_y + 2p'_y, \\ \pi_x &= 2p_x + 2p'_x;\end{aligned}\tag{3.12}$$

$$\begin{aligned}\pi_y^* &= 2p_y - 2p'_y, \\ \pi_x^* &= 2p_x - 2p'_x.\end{aligned}\tag{3.13}$$

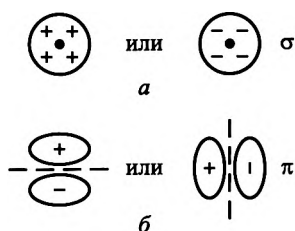


Рис. 3.5. Вид σ - (а) и π -орбиталей (б) в направлении межъядерной оси

(рис. 3.5, а). В случае $\pi_{x,y}$ -орбиталей мы увидим волновую функцию, которая распадается на две области с противоположными знаками, разделенными между собой узловой плоскостью (рис. 3.5, б). В этой плоскости волновая функция имеет нулевое значение по всей длине связи. Таким образом, молекулярные σ -орбитали с этой точки зрения подобны атомным s -орбиталям, но имеют цилиндрическую симметрию. Символ σ соответствует в греческом языке латинской букве s . Аналогичные соответствия имеют π - и $p_{x,y}$ -орбитали.

Энергетические диаграммы для всех перечисленных орбиталей показаны на рис. 3.6 в двух вариантах: первый – для молекул кислорода, фтора и неона (рис. 3.6, а), второй – для молекул бора, углерода и азота (рис. 3.6, б).

Зная энергетические диаграммы, по аналогии с электронной конфигурацией атомов можно записать и электронные конфигурации молекул. Например, электронные конфигурации гомоядерных молекул второго периода приведены в табл. 3.1 (обратите внимание на «инверсию» последовательности МО при переходе от N_2 к O_2 : для O_2 энергия σ_z -орбитали меньше энергии π_x -орбитали). Электронные конфигурации табл. 3.1 можно трансформировать в энергетические диаграммы, как это показано применительно к молекуле O_2 (рис. 3.7).

В молекуле O_2 , согласно правилу Хунда (см. § 1.3), π^* -электроны должны быть неспаренными и находиться на двух вырожденных $\pi_{x,y}^*$ -орбиталях. В таком случае молекула O_2 должна проявлять парамагнитные свойства, что и подтверждается экспери-

Особенно сильно перекрываются $2p_z$ -орбитали, что приводит к образованию сильносвязывающей σ_z -орбитали и сильноразрыхляющей σ_z^* -орбитали. Если смотреть на перечисленные МО двухатомных молекул вдоль направления связи, т. е. с торца, то в случае σ -орбитали (σ_s , σ_z) мы увидим волновую функцию, сечение которой представляет собой круг. Центр круга лежит на оси связи, а внутри него – волновая функция не меняет знака

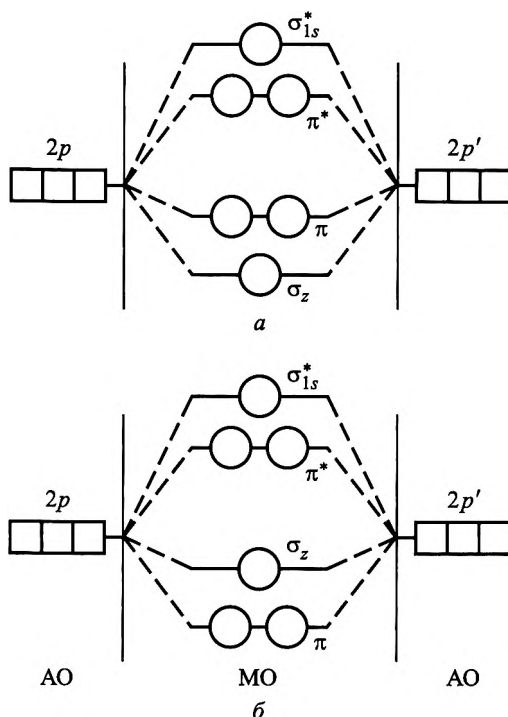


Рис. 3.6. Энергетические диаграммы σ_z - и π -орбиталей для молекул кислорода, фтора и неона (а) и молекул бора, углерода и азота (б)

ментальными данными. Исходя из энергетической диаграммы (рис. 3.7), можно сделать определенные выводы относительно существования молекулярных ионов кислорода O_2^- , O_2^+ , O_2^{2-} : для всех перечисленных ионов порядок связи больше нуля и составляет 1,5; 2,5 и 1,0 соответственно. Следует также отметить, что поскольку у кислорода полностью заполнены как связывающие, так и разрыхляющие σ_z -орбитали, то они не вносят вклада в порядок связи, и их не обязательно изображать на энергетической диаграмме.

Простое качественное предсказание энергетической последовательности МО гомоядерных двухатомных молекул оказалось возможным потому, что основные взаимодействия в таких молекулах происходят между одинаковыми АО двух атомов. Энергетическое расщепление уровней возникающих МО является в первом

Таблица 3.1

Электронные конфигурации гомоядерных двухатомных молекул элементов второго периода, предсказываемые энергетическими диаграммами (см. рис. 3.6)

Молекула	Конфигурация	Порядок связи
Li ₂	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$	1
Be ₂	$(Li_2)(\sigma_{2s}^*)^2$	0
B ₂	$(Be_2)(\pi_x)^1(\pi_y)^1$	1
C ₂	$(Be_2)(\pi_x)^1(\pi_y)^1(\sigma_z)^2$	2
N ₂	$(Be_2)(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_z)^2$	3
O ₂	$(Be_2)(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$	2
F ₂	$(Be_2)(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2$	1
Ne ₂	$(Be_2)(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2(\sigma_z^*)^2$	0

приближении симметричным относительно их исходного энергетического уровня. Для гомоядерных молекул элементов второго периода (до кислорода) МО распределяются по энергетике в виде следующего ряда: $\sigma_s < \sigma_s^* < (\pi_x, \pi_y) < \sigma_z < (\pi_x^*, \pi_y^*) < \sigma_z^*$. Для кислорода и далее имеет место инверсия двух видов МО: $\sigma_z < (\pi_x, \pi_y)$, остальное без изменений. В случае гетероядерных двухатомных молекул общий вывод единой последовательности уровней оказывается уже невозможным. АО одинакового типа, но принадлежащие двум химически различным атомам, имеют неодинаковые энергии. Их преобразование в МО может осуществляться взаимодействием с орбиталями иного типа на другом атоме, а не с орбиталями того же типа. Поэтому даже качественное обсуждение энергетической последовательности МО требует привлечения гораздо большего числа экспериментальных и расчетных данных, чем в случае гомоядерных молекул.

В очень редких случаях атомы, образующие гетероатомную молекулу, обладают достаточно сходными свойствами, чтобы энергетическая диаграмма этой молекулы напоминала энергетическую диаграмму гомоядерной молекулы. Наиболее примечательным

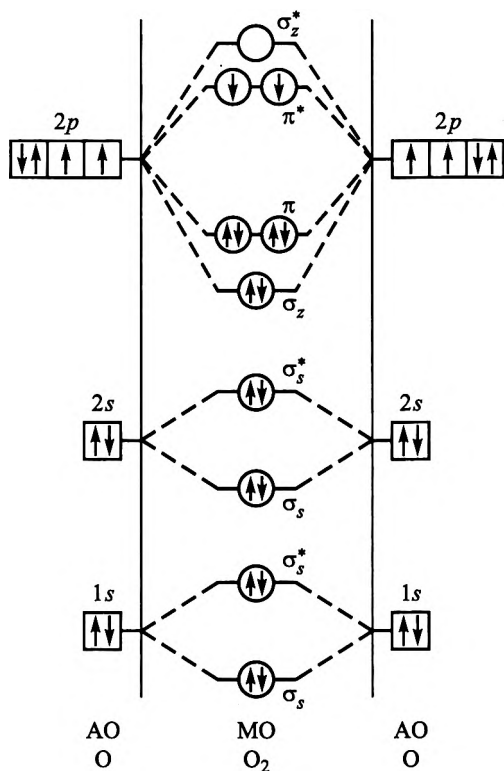


Рис. 3.7. Полная энергетическая диаграмма для молекулы кислорода

примером является молекула CO: электронная конфигурация молекулы CO, содержащей 14 электронов, практически совпадает с электронной конфигурацией молекулы N_2 (см. табл. 3.1), содержащей то же число электронов (такие молекулы называют изоэлектронными). Так, согласно табл. 3.1, электронная конфигурация молекулы N_2 состоит из следующей последовательности МО:

$$N_2 : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2,$$

в которой МО π_x , π_y и σ_z образованы из АО $2p$ атомов азота, а σ_{2s} и σ_{2s}^* – из его АО $2s$. В случае молекулы CO буквенная последовательность МО такая же, но лишь МО π_x и π_y образованы из АО $2p$ атомов углерода и кислорода, в то время как МО σ_{2s}^* и σ_z соответствуют МО σ , составленным из АО $2s$ атомов углерода и АО $2p$ ато-

мов кислорода. Поэтому электронная конфигурация молекулы CO имеет вид

$$\text{CO}: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z^*)^2.$$

Таким образом, в молекуле CO верхняя занятая орбиталь имеет разрыхляющий характер, а в молекуле N₂ – это связывающая орбиталь, вследствие чего в ионе CO⁺ связь несколько прочнее, чем в молекуле CO и, напротив, отрыв электрона от N₂ ослабляет связь N–N. Однако некоторые свойства CO (например, потенциал ионизации) практически совпадают со свойствами N₂, что часто характерно для изоэлектронных молекул.

В случае произвольной гетероядерной двухатомной молекулы для построения ее энергетической диаграммы приходится руководствоваться целым рядом правил и ограничений. Вот два основных:

1) наиболее эффективно взаимодействуют между собой те АО, которые обладают сопоставимой энергией;

2) при образовании МО в результате взаимодействия двух неэквивалентных АО в связывающую орбиталь вносит больший вклад АО с более низкой энергией, а в разрыхляющую – АО с более высокой энергией.

В качестве примера рассмотрим молекулу HF. Энергия 1s-орбитали атома водорода выше энергии самой высокой из валентных орбиталей атома фтора – его 2p-орбитали (рис. 3.8) – и намного выше, чем энергия 2s-орбитали фтора. Поэтому нужно рассматривать взаимодействие 1s-орбитали водорода с 2p-орбиталями фтора. Из трех 2p-орбиталей фтора только одна (2p_z-орбиталь) обладает симметрией, необходимой для взаимодействия с 1s-орбиталью водорода. Это взаимодействие приводит к образованию связывающей и разрыхляющей орбиталей σ-типа. Для связывающей МО 2p-орбиталь фтора имеет более важное значение, чем 1s-орбиталь водорода. В результате электроны, находящиеся на σ-орбиталях, сильнее смещаются к атому фтора, чем к атому водорода. Находящиеся на орбиталях 2s- и 2p-электроны фтора образуют так называемые несвязывающие орбитали σ₀ и π₀. Эти орбитали не помогают и не препятствуют образованию молекулы HF. На энергетических диаграммах несвязывающие МО соединяют линией с той АО, энергия которой равна энергии этой МО.

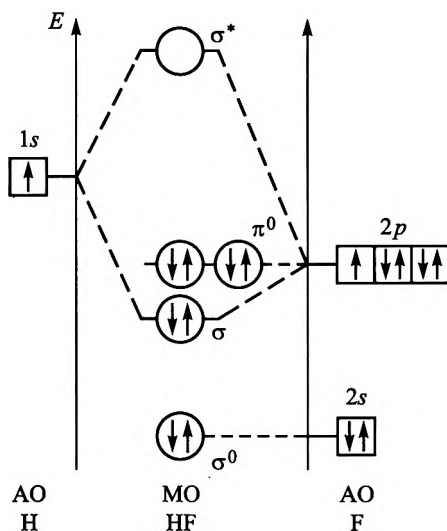


Рис. 3.8. Энергетическая диаграмма для молекулы HF:

σ^0 и π^0 – несвязывающие орбитали

Ситуация еще более усложняется для многоатомных молекул. В этом случае следует в основном полагаться лишь на количественные расчеты по методу МОЛКАО. Однако, если в многоатомной молекуле можно выделить «центральный атом» и взаимодействующие с ним атомы – лиганды, то грубую, но достаточно реалистичную энергетическую диаграмму удастся построить по тем же принципам, что и диаграмму двухатомной молекулы.

Если центральный атом является p -элементом, как в молекулах CH_4 , NH_3 , H_2O и др., то достаточно использовать лишь s - и p -орбитали изолированных атомов. Если центральный атом – d -элемент, то нужно рассматривать и его d -орбитали.

В качестве примера приведем энергетическую диаграмму молекулы CH_4 (рис. 3.9, а). В этой молекуле центральным атомом является атом углерода. Валентные АО углерода изображены на левой стороне диаграммы. На правой стороне отмечены четыре валентные $1s$ -орбитали атомов водорода. В образовании МО молекулы CH_4 , таким образом, принимает участие 8 АО (4 АО атома С и 4 АО атомов Н). Полное число МО всегда равно числу исходных АО, но число связывающих МО в молекулах рассматриваемого

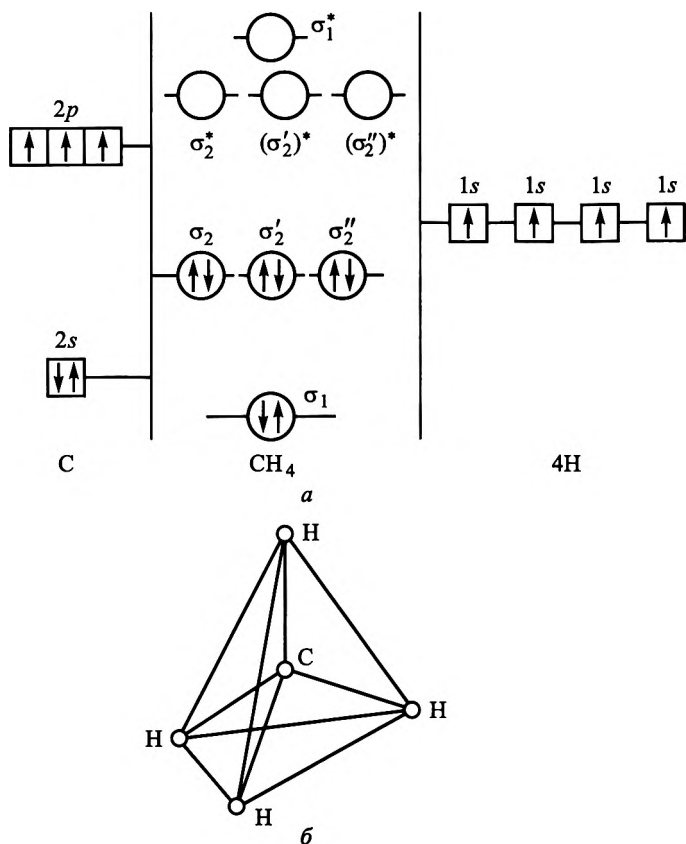


Рис. 3.9. Энергетическая диаграмма для молекулы CH_4 (а) и геометрия молекулы CH_4 (б)

типа равно числу АО того атома, у которого их меньше. В нашем случае число АО центрального атома равно числу АО лигандов и число связывающих орбиталей равно четырем. У лигандов все АО одинаковы ($1s$), а у центрального атома их два вида: $2s$ -орбиталь и три $2p$ -орбитали. Поэтому образуются и два вида σ -орбиталей: один вид (σ_1) обусловлен перекрыванием $1s$ -орбитали лиганда с $2s$ -орбиталью углерода, второй (σ_2) – перекрыванием $1s$ -орбиталей лигандов с тремя $2p$ -орбиталями углерода. Схематично все перечисленные орбитали и размещение электронов на них показаны на рис. 3.9, а без указания соединительных линий между АО и МО.

Важный вопрос, который возникает при рассмотрении многоатомных молекул – это объяснение или предсказание геометрической формы конкретной молекулы. В случае молекулы CH_4 можно предположить, что поскольку все лиганды одинаковы, то и распределение их в пространстве будет полностью симметричным и характеризуется равными расстояниями как между атомами водорода, так и между атомами водорода и центральным атомом. Эти требования выполняются, если атомы водорода расположить в вершинах правильного тетраэдра, как это показано на рис. 3.9, б.

Однако в этом случае мы должны констатировать и эквивалентность всех четырех связей атома углерода с водородом, т. е. локализацию электронной плотности в определенных направлениях между двумя ядрами указанных атомов. В то же время, согласно методу МОЛКАО, электроны распределяются по МО, охватывающим все пять ядер этой молекулы. Выход из этого положения состоит в переходе от таких делокализованных к локализованным МО путем соответствующих математических манипуляций, что сопряжено с достаточно большими усложнениями формализма МОЛКАО. Поэтому для обоснования структуры (геометрии) многоатомных молекул часто используют другой приближенный метод квантовой химии – метод валентных связей.

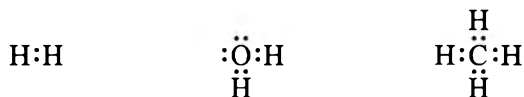
3.2. Метод валентных связей

В методе МОЛКАО любая молекула рассматривается как многоядерный атом: электроны, принадлежащие данной молекуле, размещаются на МО, как в атоме на АО, а вместо s -, p - и d -орбиталей появляются σ -, π - и δ -орбитали. Платой за такой универсальный подход является высокая степень абстракции понятия «химическая связь», влекущая за собой разрыв между ранними концепциями химической связи, основанными на представлении о валентности элементов, и современной квантово-химической точкой зрения.

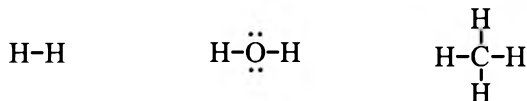
В классической структурной теории под валентностью элемента понимали меру его способности к образованию химической связи. Первоначально валентность определяли как число атомов водорода, с которыми соединяется один атом данного элемента. Так, валентность кислорода в H_2O равна 2, валентность углерода в CH_4 равна 4. Первым, кто сопоставил валентность с электронно-

ядерным строением атома, был Г. Льюис (1916). Согласно теории валентности Льюиса, электроны в молекуле связаны с определенными атомами, и химическая связь осуществляется с помощью двух электронов. Важная роль в этой теории отводилась *правилу октета*: в большинстве молекул вокруг каждого атома должно находиться восемь электронов или четыре пары, одни из которых могут принадлежать данному атому (быть неподеленными), а другие – быть общими для двух атомов, т. е. участвовать в образовании химической связи.

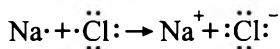
Наглядное изображение молекул, в которых электроны неподеленных и общих пар указываются точками вокруг символа элемента, называют электронными формулами Льюиса. Например, формулы Льюиса для молекул водорода, воды и метана имеют вид



или, с использованием валентных штрихов,

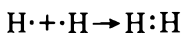


Согласно Льюису, образование *ионной связи*, например при реакции металлического натрия с газообразным хлором, происходит по следующей схеме:



Каждый образовавшийся ион приобретает октет электронов (у иона Na^+ этот октет состоит из электронов, находящихся на $2s$ - и $2p$ -орбиталях, которые расположены под единственным валентным $3s$ -электроном атома Na).

В случае образования *ковалентной связи* атомы в молекуле, по мнению Льюиса, также стремятся приобрести устойчивую электронную конфигурацию благородного газа путем обобществления электронов. Так, образование ковалентной молекулы H_2 передается следующей схемой:



Обобществляемая пара электронов поставляет два электрона на $1s$ -орбиталь каждого атома водорода, в результате чего он приобретает электронную конфигурацию благородного газа гелия (обобществляемые электроны причисляются к каждому из двух атомов).

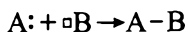
Ионная и ковалентная связи представляют собой два предельных случая обобществления электронов. В одном случае при образовании связи между двумя одинаковыми атомами, как в молекулах H_2 или Cl_2 , происходит строго равномерное распределение электронных пар. В другом случае, примером которого может служить $NaCl$, вообще не приходится говорить об обобществлении электронов. В сущности, $3s$ -электрон атома Na полностью переходит к атому Cl .

Характер связи в большинстве химических соединений, однако, оказывается промежуточным между этими двумя предельными случаями. Для описания степени равномерности обобществления электронов используется понятие *полярность связи*: если обобществленные электроны равномерно распределяются между атомами, то они образуют неполярную связь; если один из атомов притягивает обобществляемые электроны сильнее, чем другой, между ними образуется полярная ковалентная связь.

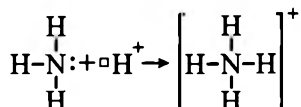
В качестве грубой меры полярности связи в двухатомных молекулах может служить разность электроотрицательностей образующих ее атомов. В гл. 2 электроотрицательность была определена как способность атома удерживать свои валентные электроны. При образовании молекулы она трансформируется в способность притягивать к себе электроны, обобществляемые при образовании химической связи. Например, разность электроотрицательностей элементов H и F в шкале Полинга (см. приложение, табл. П.4) равна $(4,0 - 2,2) = 1,8$. Следовательно, при образовании связи $H - F$ обобществление электронов должно быть неравномерным, так как более электроотрицательный атом F притягивает к себе электронную пару. Эту ситуацию обозначают с помощью верхних индексов δ^+ и δ^- над символом элемента в молекуле: $H^{\delta^+} - F^{\delta^-}$. Эти индексы указывают на парциальные (нецелочисленные) положительные и отрицательные заряды соответственно.

Помимо перечисленных типов связей существует еще *донорно-акцепторная связь* (ДА), характерная для комплексных соединений, возникновение которой в теории Льюиса объясняется взаи-

модействием атома А (или группы атомов), имеющего неподеленную пару электронов с атомом В (или группой атомов), у которого есть свободная (вакантная) орбиталь (обозначим ее \square). Образование ДА связи происходит по схеме



Например,



Модели Льюиса графически просты и наглядны и во многих случаях проясняют понятие валентности, хотя и имеются многочисленные исключения из правила дублета и октета-электронов. В связи с этим возникла задача обоснования подхода Льюиса в рамках волновой механики Шрёдингера. Эту задачу на примере молекулы водорода в 1927 г. решили Гайтлер и Лондон. Затем последовало распространение их подхода к более сложным молекулам, что в конечном счете привело к созданию метода ВС.

В методе валентных связей (ВС) полная волновая функция молекулы водорода $\psi(\text{H}_2)$ представляется в виде суммы трех волновых функций:

$$\psi(\text{H}_2) = \psi_{\text{H}-\text{H}} + \lambda \psi_{\text{H}^+-\text{H}^-} + \lambda \psi_{\text{H}^--\text{H}^+}. \quad (3.14)$$

Здесь функция $\psi_{\text{H}-\text{H}}$ учитывает обмен электронами между ядрами молекулы H_2 . Если ядра пометить индексами a и b , а электроны – числами 1 и 2, то $\psi_{\text{H}-\text{H}}$ будет иметь вид

$$\psi_{\text{H}-\text{H}} = \psi_{a(1)} \psi_{b(2)} + \psi_{a(2)} \psi_{b(1)}. \quad (3.15)$$

Первое произведение в правой части соответствует ситуации, когда электрон с номером 1 находится у ядра a , а с номером 2 – около ядра b . Второе произведение учитывает возможность перестановки электронов между ядрами.

Функции $\psi_{\text{H}^+-\text{H}^-}$ и $\psi_{\text{H}^--\text{H}^+}$ соответствуют ситуации, когда оба электрона оказываются либо вблизи ядра a , либо вблизи ядра b :

$$\psi_{\text{H}^+-\text{H}^-} = \psi_{a(1)} \psi_{a(2)}; \quad (3.16)$$

$$\psi_{\text{H}^--\text{H}^+} = \psi_{b(1)} \psi_{b(2)}. \quad (3.17)$$

Конечно, вероятность такого «ионного» распределения электронов невелика и коэффициент $\lambda < 1$.

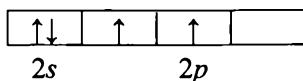
Расчет энергии связи молекулы водорода через волновую функцию (3.14) дал значение -388 кДж/моль, которое по порядку величины близко к его экспериментальному значению, равному -458 кДж/моль. Учет наличия спинов у электронов в форме требования антисимметричности полной волновой функции (3.14) существенно улучшает сходимость расчетных и экспериментальных характеристик молекулы H_2 .

Метод расчета Гайтлера – Лондона получил дальнейшее развитие, и с его помощью стали рассматривать строение более сложных молекул. При этом выяснилось, что вычисления резко усложняются. Дело в том, что поскольку образование связей приписывается взаимодействию пар электронов, то в случае многоэлектронных атомов, когда в молекуле много электронных пар, возникает большое число различных структурных вариантов, которые следует включать в расчет. Однако, как показал Полинг (1931), в ряде случаев молекулу можно попытаться описать одной структурой и, следовательно, одной полной волновой функцией, если ввести в рассмотрение концепцию *гибридизации* АО.

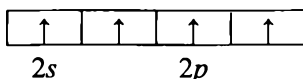
Гибридизация – это смешение различных АО данного атома в процессе его химического взаимодействия с другим атомом, что приводит к образованию гибридных орбиталей, локализованных в области между двумя атомами.

Поясним понятие гибридизации на примере молекулы CH_4 . В этой молекуле атомы водорода образуют тетраэдрическое расположение вокруг центрального атома углерода (см. рис. 3.9, б). Однако для образования связей атом углерода может использовать свои валентные $2s$ - и $2p$ -орбитали, а каждый атом водорода – $1s$ -орбиталь. Три $2p$ -орбитали направлены вдоль осей x , y и z (см. рис. 1.5), а $2s$ -орбиталь обладает сферической симметрией. Очевидно, что орбитали разных типов нельзя использовать для объяснения наличия четырех эквивалентных связей C–H в CH_4 .

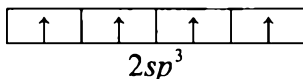
Предположим теперь, что атом углерода в процессе взаимодействия с атомами водорода претерпевает изменение своей электронной конфигурации. Если электронная конфигурация основного состояния атома углерода имеет вид (см. § 1.3)



то, согласно методу ВС, углерод в основном состоянии может образовывать не более двух связей с другими атомами, так как располагает всего двумя неспаренными электронами. Для объяснения способности образовывать четыре связи следует рассмотреть его возбужденное или, как говорят, *промотированное состояние*, в котором один из $2s$ -электронов занимает вакантную $2p$ -орбиталь:



Поскольку $2p$ -орбиталь имеет более высокую энергию, чем $2s$ -орбиталь, такое промотирование электрона требует затраты энергии. Однако теперь из волновых функций $2s$ - и $2p$ -орбиталей можно построить их определенные линейные комбинации. Эти комбинации дают четыре эквивалентные орбитали, называемые *гибридными атомными орбиталями* (ГАО). У углерода ГАО направлены к вершинам правильного тетраэдра. Каждая из них содержит определенный вклад $2s$ -орбитали и некоторые вклады $2p$ -орбиталей. Поскольку все четыре ГАО образованы одной $2s$ - и тремя $2p$ -орбиталями, их обозначают как ГАО sp^3 (верхний индекс 3 указывает на соотношение s - и p -орбиталей, а не на число электронов). Схематически ГАО $2sp^3$ изображается следующим образом:



Итак, в результате sp^3 -гибридизации углерод оказывается идеально приспособлен к образованию четырехвалентных тетраэдрических соединений, например, путем взаимодействия его четырех ГАО sp^3 с $1s$ -орбиталями четырех атомов водорода.

Как уже было отмечено, промотирование $2s$ -электрона на вакантную $2p$ -орбиталь требует затраты энергии. Последующая за этим стадия гибридизации не требует никаких затрат, потому что она просто означает усреднение энергий одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталей. Однако затраты энергии на стадию промотирования с избытком покрываются высвобождением энергии в результате образования четырех прочных связей в молекуле метана. В связи

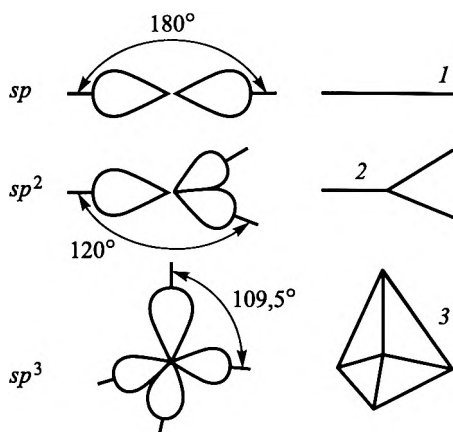


Рис. 3.10. Пространственное расположение sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридных орбиталей

с этим с энергетической точки зрения ответ на вопрос возможен или нет процесс гибридизации для данного атома зависит от того, может ли энергия промотирования перекрыться энергией образования сильных связей.

Наиболее распространены три типа гибридизации (рис. 3.10):

1) sp -гибридизация – комбинация одной s -орбитали и одной p -орбитали. Она приводит к линейному расположению двух образующихся ГАО (под углом 180° друг к другу);

2) sp^2 -гибридизация – комбинация одной s -орбитали и двух p -орбиталей. Она приводит к образованию трех ГАО, направленных к углам равностороннего треугольника (под углом 120° друг к другу). В случае этой гибридизации следует ожидать образования плоских треугольных молекул;

3) sp^3 -гибридизация – комбинация одной s -орбитали и трех p -орбиталей, которая дает четыре эквивалентные ГАО, направленные к углам правильного тетраэдра (под углом $109,5^\circ$ друг к другу).

Часто также реализуется компромиссный по отношению к обычным связям вариант гибридизации, когда центральный атом окружен лигандами, образующими лишь приблизительно тетраэдрическое расположение. Рассмотрим, например, молекулу аммиака NH_3 . Непромотированной электронной конфигурацией центрально-

го атома N является $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ -конфигурация, согласно которой могут образоваться три взаимно перпендикулярные связи с тремя атомами водорода. Структура, отвечающая такому расположению связи, является тригональной пирамидой с тремя углами HNN по 90° . Связи в этой структуре лишь умеренно сильные и между ними и неподеленной парой электронов $2s^2$ должно существовать сильное отталкивание.

Промотирование атома азота приводит к конфигурации $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^2$. Теперь три наполовину заполненные орбитали – это $2s$, $2p_x$ и $2p_y$, которые образуют три ГАО sp^2 в плоскости xy . Это обуславливает плоскую треугольную структуру молекулы NH_3 с углом 120° между связями. Однако неподеленная электронная пара этой молекулы на орбитали $2p_z^2$ гораздо ближе расположена к валентным связям, чем если бы они находились на $2s$ -орбитали.

Истинная структура молекулы аммиака определяется соотношением между энергией, затрачиваемой для перевода s -электрона на p -орбиталь, и энергией, которая может быть возмещена за счет усиления перекрывания и уменьшения несвязывающих взаимодействий. Компромисс, отвечающий наиболее низкой энергии, достигается, когда угол между всеми связями становится равным 107° (экспериментальное значение). В этом случае связи NH приблизительно sp^3 -гибридные (промежуточные между ГАО sp^2 и чистой p -орбиталью). АО, несущая неподеленную пару, также не чистая p и не чистая s , а является приблизительно sp^3 -гибридной. Она находится в одной из вершин тетраэдра, в то время как атомы водорода расположены в вершинах основания тетраэдра в одной плоскости (рис. 3.11, а).

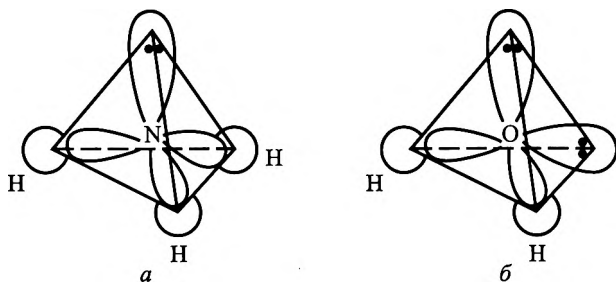


Рис. 3.11. Структура аммиака (а) и воды (б). Точками указаны неподеленные пары электронов

Другой пример – это молекула воды H_2O . Непромотирированной конфигурацией атома кислорода является $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Ей соответствует структура молекулы воды с углом 90° между связями, которые образуются перекрыванием АО $1s$ и $2p$. Эти связи не особенно сильны и, кроме того, они расположены близко друг к другу и поэтому электростатически отталкиваются. Промотирование атома кислорода приводит к следующей конфигурации: $1s^2 2s^1 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$. Образующаяся при этом ГАО sp дает сильные связи с атомами водорода с углом 180° между ними.

Истинная структура воды компромиссна между этими двумя структурами: валентные орбитали не чистые sp и не чистые p , а являются чем-то средним, приблизительно sp^3 с углом между связями 104° . Две неподеленные пары у атома кислорода также ориентированы по схеме, близкой к случаю sp^3 -гибридизации (рис. 3.11, б).

Возможны и другие типы гибридизации. Так, для описания атомов с расширенной валентной оболочкой, т. е. содержащих более восьми электронов, можно использовать некоторые гибридные комбинации, в которых кроме s - и p -орбиталей смешиваются также d -орбитали (рис. 3.12):

1) d^2sp^3 – *октаэдрическая гибридизация*. Если $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбитали (см. рис. 1.5) комбинируют с s -орбиталью и набором p_x -, p_y -, p_z -орбиталей, то может образоваться набор эквивалентных ГАО, направленных к вершинам октаэдра;

2) dsp^2 – *плоская квадратная гибридизация*. Комбинация $d_{x^2-y^2}$ -орбитали с s -орбиталью и p_x - и p_y -орбиталями дает набор эквивалентных ГАО, направленных к углам квадрата, лежащего в плоскости xy ;

3) dsp^3 – *тригонально-бипирамидальная гибридизация*. Набор s -, p_x -, p_y -, p_z - и d_{z^2} -орбиталей образует пять ГАО, направленных к вершинам тригональной бипирамиды.

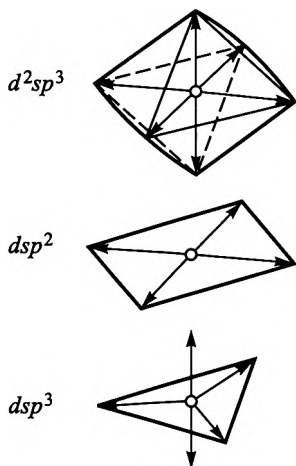


Рис. 3.12. Три важнейших типа гибридизации с участием d -орбиталей

Вовлечение d -орбиталей в образование химической связи оказывает сильное влияние на химию элементов. Например, азот может образовать с хлором лишь соединение NCl_3 с использованием ГАО sp^3 , а его сосед по группе фосфор может образовать как PCl_3 , так и PCl_5 с использованием в первом случае ГАО sp^3 , во втором – ГАО dsp^3 . Особенно часто ГАО с участием d -орбиталей типа d^2sp^3 реализуются в координационных соединениях переходных металлов (типичный пример – комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$).

Таким образом, введение представления о гибридных орбиталях позволяет построить удобную модель, в рамках которой можно представить себе электроны локализованными в области между двумя атомами. Конкретный вид гибридных орбиталей трудно предугадать заранее, например, нельзя предсказать, что в молекуле NH_3 атом азота использует для связывания с атомами водорода именно ГАО sp^3 . Однако, если известна геометрия молекулы, то для описания АО, при помощи которых центральный атом связывается с другими атомами, можно воспользоваться представлением о гибридизации.

Задачи для самостоятельного решения

3.1. Изобразите энергетическую диаграмму молекулы CO . Определите порядок связи в этой молекуле.

3.2. Молекула BeH_2 , согласно экспериментальным данным, имеет линейное строение. Объясните образование связей в BeH_2 исходя из представления о гибридных орбиталях, используемых атомом Be для связи с двумя атомами водорода.

Глава 4

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

До сих пор мы рассматривали связанные состояния ядер и электронов в отдельно взятых атомах и молекулах. Атомы и молекулы в целом электрически нейтральны, однако между ними также может возникнуть связанное состояние без нарушения их целостности, обусловленное силами электростатического дипольного взаимодействия, получившего название *вандерваальсова взаимодействия* (VDW-взаимодействие). Кроме того, особый вид межмолекулярного взаимодействия – *водородная связь* – возникает в некоторых водородсодержащих соединениях. Оба эти взаимодействия примерно на порядок слабее химической связи, но достаточно сильно проявляются в свойствах веществ, находящихся в жидком и кристаллическом состояниях. Например, энергия разрыва связи Cl–Cl составляет 239,7 кДж/моль, а энергия сублимации твердого Cl₂ – всего 25,2 кДж/моль. Иными словами, силы, удерживающие один атом хлора около другого в молекуле Cl₂, значительно больше, чем силы, связывающие молекулы Cl₂ между собой, но именно последние ведут к образованию конденсированных состояний вещества.

4.1. Вандерваальсово взаимодействие

Как было рассмотрено в гл. 3, в случае образования полярной химической связи каждому атому в молекуле можно приписать парциальный эффективный заряд, определяемый как отношение фактического заряда к заряду электрона. Например, в молекуле HF связывающая пара электронов смещена к атому фтора, вследствие чего на нем появляется заряд, равный $-0,43$ доли заряда электрона. В целом молекула HF электрически нейтральна, так как этот заряд компенсируется равным по величине, но обратным по знаку зарядом на атоме водорода: $\text{H}^{+0,43}\text{F}^{-0,43}$, однако молекула HF будет обладать дипольным моментом, поскольку когда два заряда q и $-q$

разделены расстоянием R , то они составляют *диполь* с величиной qR . Кроме величины диполь имеет направление и принято считать, что он направлен от отрицательно заряженного к положительно заряженному атому. Единицей измерения дипольного момента является дебай (D):

$$1D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}. \quad (4.1)$$

Эта единица названа в честь П. Дебая – пионера в области изучения полярных молекул. Если заряд q имеет величину заряда электрона и расстояние равно 1 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), то величина диполя

$$\mu = (1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})(1,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}) = 1,60 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 4,8 D. \quad (4.2)$$

Измеренные значения молекулярных дипольных моментов примерно соответствуют этой величине, например для HF $\mu = 1,91 D$.

Дипольный момент сложной молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей и неподеленных пар электронов. Все молекулы с симметричным расположением атомов (CH_4 , CCl_4 и др.) являются неполярными ($\mu = 0$) из-за совпадения центров тяжести положительных и отрицательных эффективных зарядов, хотя каждая химическая связь в отдельности может быть полярной.

При помещении в электрическое поле неполярные молекулы могут приобрести индуцированный дипольный момент. Это связано с тем, что их электронное распределение становится искаженным и центры положительного и отрицательного зарядов, которые первоначально совпадали, теперь смещаются относительно друг друга. Величина индуцированного момента в первом приближении пропорциональна напряженности электрического поля E :

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha \epsilon_0 E, \quad (4.3)$$

где α – коэффициент поляризуемости, $[\alpha] = \text{м}^3$; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная СИ.

Поляризуемость молекулы определяется силой, с которой ядерные заряды контролируют электроны и препятствуют деформации их распределения приложенным полем. Если молекула содержит мало электронов, то ее поляризуемость низкая, и, напро-

тив, молекулы с большим числом электронов поляризуются легче.

Наличие постоянного или индуцированного дипольного момента у атомов или молекул приводит к возникновению VDW-взаимодействия между ними. При этом возможны следующие три варианта:

1) диполь-дипольное взаимодействие между полярными молекулами;

2) взаимодействие диполь-индуцированный диполь;

3) дисперсионное взаимодействие, или взаимодействие индуцированный диполь-индуцированный диполь.

Диполь-дипольное взаимодействие (рис. 4.1, а). Когда две полярные молекулы находятся близко друг к другу, их диполи взаимодействуют и поэтому между ними действует сила. Когда диполи расположены так, что положительный заряд одного диполя находится рядом с отрицательным зарядом другого диполя, то между ними возникает сила притяжения. В случае, когда диполи ориентированы по отношению друг к другу одноименными зарядами, то между ними возникают силы отталкивания. Однако первые ориентации, будучи энергетически более выгодными, преобладают над вторыми и поэтому силы притяжения слегка преобладают над силами отталкивания.

В первом приближении средняя энергия взаимодействия V двух молекул с постоянными дипольными молекулами μ_1 и μ_2 при фиксированной температуре T определяется формулой

$$V(R) = -2/3 \left[\mu_1^2 \mu_2^2 / (4\pi\epsilon_0)^2 \right] (1/R^6) (1/kT), \quad (4.4)$$

где R – расстояние между диполями; k – постоянная Больцмана.

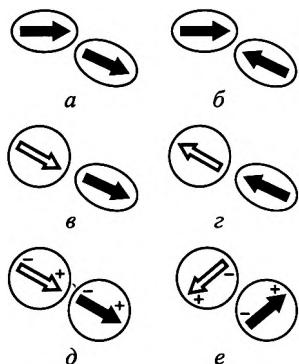


Рис. 4.1. Взаимодействие между молекулами:

а, б – диполь-дипольное между двумя полярными молекулами; в, г – между полярной (темная стрелка) и неполярной (светлая стрелка) молекулами; д, е – между двумя неполярными молекулами (мгновенный диполь – темная стрелка, индуцированный диполь – светлая стрелка)

Таким образом, $V(R)$ обратно пропорциональна шестой степени R и температуре. Если μ_1 и μ_2 выражены в дебаях, а расстояние в нанометрах, то при комнатной температуре ($T \cong 300$ К) получим

$$V(\text{кДж/моль}) = -\frac{(\mu_1, \text{ D})^2 (\mu_2, \text{ D})^2}{1025(R, \text{ нм})^6}. \quad (4.5)$$

Например, при $\mu_1 = \mu_2 = 1$ D и $R = 0,3$ см расчет по формуле (4.5) дает значение $V = -1,4$ кДж/моль.

Взаимодействие диполь – индуцированный диполь (рис. 4.1, б). Присутствие полярной молекулы вблизи другой молекулы (которая сама может быть полярной или неполярной) оказывает на вторую молекулу поляризующее действие. Индуцированный диполь может затем взаимодействовать с дипольным моментом первой молекулы, и обе молекулы становятся связанными друг с другом. Величина этого эффекта зависит как от величины постоянного дипольного момента полярной молекулы (μ_1), так и от поляризуемости второй молекулы (α_2). Средняя энергия взаимодействия двух молекул

$$V(R) = -2 \frac{\mu_1^2}{16\pi^2 \epsilon_0} \frac{\alpha_2}{R^6}. \quad (4.6)$$

Для молекулы с $\mu_1 = 1$ D (например, HCl), соседствующей с молекулой, поляризуемость которой $\alpha_2 = 120 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ (например, бензол), при расстоянии $R = 0,3$ нм энергия взаимодействия V составит $-0,8$ кДж/моль.

Взаимодействие индуцированный диполь – индуцированный диполь (дисперсионное взаимодействие) (рис. 4.1, в). Если две неполярные молекулы находятся друг от друга на расстоянии R , то хотя они и не обладают постоянными дипольными моментами, все же их можно рассматривать как частицы, имеющие мгновенный дипольный момент. Предположим, что одна молекула быстро переходит в электронную конфигурацию, которая дает мгновенный диполь μ_1^* . Этот диполь поляризует другую молекулу и индуцирует в ней мгновенный диполь μ_2^* . Оба диполя связываются вместе и поэтому молекулы притягиваются друг к другу. Полный квантово-химический расчет сил притяжения (дисперсионных сил) между двумя индуцированными диполями является сложной задачей. Вполне

приемлемое первое приближение для энергии взаимодействия дает формула Лондона:

$$V(R) = -\frac{1}{16\pi^2} \frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6}, \quad (4.7)$$

где I_1 и I_2 – потенциалы ионизации молекул 1 и 2.

В качестве примера оценим по (4.7) величину дисперсионной энергии для двух молекул метана ($\alpha = 33 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$; $I_1 = I_2 = 670 \text{ кДж/моль}$) при расстоянии между молекулами 0,3 нм (среднее расстояние между молекулами в жидкости). Подставляя численные значения параметров в (4.7), получаем $V = -4,7 \text{ кДж/моль}$.

Общая энергия VDW-взаимодействия между молекулами дается суммой уравнений (4.4), (4.6) и (4.7). Все три составляющие энергии отрицательны, что означает понижение энергии при сближении молекул, т. е. указывает на наличие сил притяжения между молекулами. Кроме того, все они обратно пропорциональны шестой степени расстояния между молекулами. Поэтому энергию VDW-взаимодействия, характеризующую притяжение между молекулами, обычно записывают в виде

$$V_{\text{VDW}}(R) = -C_6/R^6, \quad (4.8)$$

где C_6 – коэффициент, зависящий от природы молекул.

Вклад различных взаимодействий в суммарную энергию притяжения (4.8) может значительно изменяться при переходе от одного вещества к другому. У благородных газов межмолекулярные связи определяются только дисперсионным взаимодействием. При рассмотрении молекул типа HCl ($\mu = 1\text{Д}$) следует принимать во внимание одновременно с дисперсионным и дипольное взаимодействие, но и в этом случае вклад дисперсионных сил преобладает. Если же молекула обладает значительным дипольным моментом, вклад диполь-дипольного взаимодействия превышает вклад дисперсионного взаимодействия.

Когда молекулы сближаются друг с другом, в игру вступают силы отталкивания между электронными оболочками молекул. Эти силы очень резко возрастают с уменьшением расстояния.

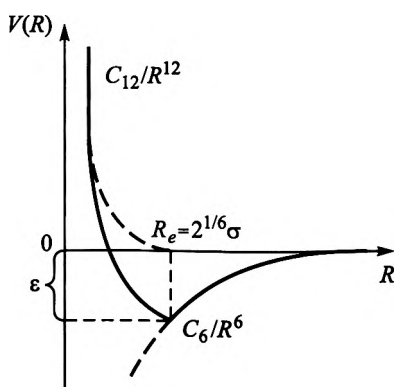


Рис. 4.2. Потенциал Леннарда – Джонса

Хорошим приближением к суммарной потенциальной кривой VDW-взаимодействия является потенциал Леннарда – Джонса:

$$V_{\text{VDW}}(R) = C_n/R^n - C_6/R^6, \quad (4.9)$$

где n – большое целое число (при $n = 12$ потенциал Леннарда – Джонса называют кратко – потенциал (6–12)).

При малых R величина R^{12} намного меньше, чем R^6 , и положительное слагаемое C_{12}/R^{12} в (4.8) преобладает над отрицательным C_6/R^6 . При больших расстояниях справедливо обратное. Схематично потенциал (6–12) показан на рис. 4.2.

Часто потенциал (6–12) записывают через параметры ϵ и σ :

$$V_{\text{VDW}}(R) = 4\epsilon \left[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6 \right]. \quad (4.10)$$

Параметр ϵ является глубиной минимума на кривой $V_{\text{VDW}}(R)$ (см. рис. 4.2), которому соответствует расстояние $R_e = 2^{1/6}\sigma$. Это расстояние характеризует радиус действия межмолекулярных сил. Для метана, например, $\sigma = 382$ пм и R_e составит

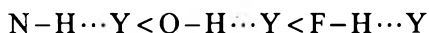
$$2^{1/6} \cdot 382 = 1,09 \cdot 382 = 416 \text{ пм } (1 \text{ пм} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}).$$

4.2. Водородная связь

Водородная связь возникает между молекулами, образованными водородом и атомами наиболее электроотрицательных элементов – азота, кислорода и фтора. Химическая связь между водородом и любым из этих трех элементов обладает довольно высокой полярностью, и на атоме водорода сосредоточивается парциальный положительный заряд δ^+ . Следовательно, связанные

между собой пары атомов $N^{\delta-}-H^{\delta+}$, $O^{\delta-}-H^{\delta+}$ и $F^{\delta-}-H^{\delta+}$ имеют определенный дипольный момент связи. Каждый из этих диполей способен взаимодействовать с неподеленной электронной парой атома азота, кислорода или фтора, принадлежащего соседней молекуле. Именно это электростатическое взаимодействие между диполем связи $H-X$ одной молекулы и неподеленной электронной парой другой молекулы и называется *водородной связью*. Порядок величины энергии водородной связи обычно лежит в пределах от 5 до 25 кДж/моль, т. е. соответствует энергии VDW-взаимодействия.

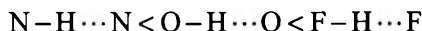
Водородные связи условно обозначают как $X-H\cdots Y$, где X и Y – атомы N , O или F . Прочность водородной связи при одном и том же атоме Y возрастает по мере увеличения диполя связи $X-H$ в ряду



Напротив, если мы зафиксируем диполь $X-H$ и будем варьировать Y , то наиболее прочная водородная связь будет образовываться в том случае, когда электронная пара атома Y не слишком сильно притягивается к ядру. Хорошей мерой этого свойства является электроотрицательность. Поэтому азот как элемент с наименьшей электроотрицательностью в ряду N , O , F является лучшим донором электронной пары для связи $X-H$. Таким образом, при заданной связи $X-H$ прочность водородной связи возрастает в следующей последовательности:



Наконец, если атомы X и Y одинаковы, прочность водородной связи возрастает в ряду



Несмотря на то что водородная связь возникает в довольно узком классе химических соединений, ее значение непропорционально велико. Дело в том, что само существование жизни на Земле обязано водородным связям в воде. Именно благодаря связям $O-H\cdots O$ вода имеет такие аномальные свойства, как высокая температура кипения и увеличение плотности при плавлении. Если бы плотность льда была больше плотности жидкой воды, что характерно для большинства жидкостей, то образующийся зимой на

поверхности водоемов лед должен был бы опуститься на дно, что привело бы к их полному промерзанию. Такие условия оказались бы губительными для большинства форм жизни, существующих в воде. Однако благодаря водородным связям лед представляет собой довольно рыхлую упаковку молекул воды, в которой занимаемый ими объем превосходит объем молекул воды в жидком состоянии.

Лед, образующийся в равновесии с водой при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1 атм, называется лед-1 (всего известно 10 модификаций льда). Фрагмент его строения показан на рис. 4.3. Такие фрагменты объединяются в шестичленные циклы и образуют протяженную трехмерную структуру с большим свободным объемом.

Каждая отдельная молекула воды во льде-1 октаэдрически связана с четырьмя другими молекулами. Две из этих соседних молекул связаны с атомами водорода данной молекулы, а две другие — с ее атомами кислорода своими атомами водорода.

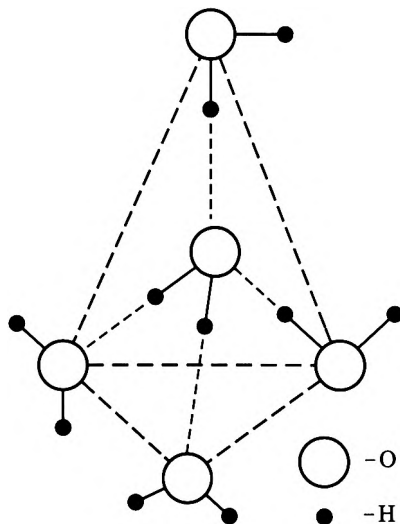


Рис. 4.3. Межмолекулярные водородные связи льда: каждый атом водорода молекулы воды ориентирован в сторону неподеленной пары электронов соседней молекулы (длина связи $\text{O}-\text{H}$ равна $0,99\text{ \AA}$, длина водородной связи $-1,77\text{ \AA}$; $1\text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10}\text{ м}$)

Необходимо также иметь в виду, что водородные связи играют огромную роль в химии белков. Например, структура нуклеиновой кислоты – переносчика генетической информации – построена из двух переплетенных спиралей, соединенных водородными связями типа



Именно из-за высокой степени избирательности при выборе партнеров для образования водородной связи нуклеиновая кислота способна обеспечить функционирование биологического механизма воспроизведения молекул.

Задачи для самостоятельного решения

4.1. Найдите приведенную длину диполя, соответствующего молекуле $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, для которой $\mu = 5,7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

4.2. Потенциал Леннарда – Джонса дается формулой (4.9) либо формулой (4.10). Найдите связь постоянных C_{12} и C_6 в (4.9) с постоянными ϵ и σ в (4.10).

Глава 5

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ (КРИСТАЛЛЫ И ЖИДКОСТИ)

Способность различных веществ находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях – одно из самых удивительных проявлений универсальных свойств материального мира. В газообразном состоянии кинетическая энергия движения молекул велика по сравнению с энергией притяжения между ними. Поэтому в газах существует большая доля свободного объема, и они легко сжимаются под действием внешнего давления. Конденсированные состояния вещества – твердое и жидкое, – напротив, характеризуются небольшой долей свободного объема и, следовательно, незначительной сжимаемостью. Различие между жидкостями и твердыми веществами определяется, главным образом, степенью их внутренней упорядоченности. В жидкости молекулы свободно перемещаются в пространстве, хотя и находятся достаточно близко друг к другу. Движение каждой отдельной молекулы, в основном, определяется влиянием ее ближних соседей, но дальний порядок отсутствует. В то же время в твердом веществе каждая молекула (атом, ион) занимает определенное фиксированное положение относительно своих соседей. В связи с этим твердые вещества обладают повышенной по сравнению с жидкостями механической прочностью.

Простые вещества, образованные большинством химических элементов (почти 90 %), при обычных температурах являются твердыми. Это справедливо и для многих неорганических соединений. В данной главе подробно будут рассмотрены только твердые тела и только те из них, которые характеризуются дальним порядком – *кристаллические твердые тела*. Это именно те объекты, в которых легко усмотреть проявление сил химической и межмолекулярной природы (см. гл. 3 и 4) и которые допускают при-

менение одноэлектронного приближения для решения соответствующего уравнения Шрёдингера.

Однако следует иметь в виду, что за пределами данной темы остается много важных вопросов, связанных со спецификой твердого состояния вещества. В первую очередь нужно указать на существование наряду с кристаллическими твердыми телами и *аморфных твердых тел*. В этих телах сохраняется неупорядоченное расположение частиц, характерное для жидкостей, т. е. отсутствует дальний порядок, существующий в кристаллах. В то же время аморфные твердые тела обладают механическими свойствами, сходными со свойствами кристаллов. Например, коэффициент сдвиговой вязкости у них превышает 10^{13} Н·с/м², тогда как вязкость жидкости вблизи температуры плавления составляет примерно 10^{-3} Н·с/м².

К аморфным твердым телам относится известное всем стекло. Особую группу этих тел составляют аморфные металлы и сплавы переходных металлов с неметаллами, получаемые быстрым охлаждением их расплавов. Аморфные твердые тела интенсивно изучаются в настоящее время, так как они обладают рядом уникальных свойств – сочетанием высокого электросопротивления с ферромагнитным поведением, высокой коррозионной стойкостью, незначительным тепловым расширением и т. д.

Еще один интересный объект – *жидкие кристаллы*. В жидких кристаллах молекулы, как и в жидкости, могут свободно перемещаться в пространстве, но в то же время их оптические свойства поразительно похожи на свойства кристаллических твердых тел. Существо дела состоит в том, что жидкие кристаллы образуются органическими молекулами, имеющими вид стержней или дисков. В жидкостях, состоящих из таких молекул, при умеренных температурах появляется особое направление – «директор». Вдоль этого направления ориентируются в среднем молекулы-стержни и перпендикулярно ему – молекулы-диски. Наличие в жидкой среде, как и в твердом кристалле, выделенного направления и обуславливает ее особые оптические свойства. Огромный интерес к жидким кристаллам, возникший в последние десятилетия, связан как раз с тем, что в них оказалось возможным эффективно управлять световыми лучами, изменяя их интенсивность, цвет и направление. Например, всем известные цифровые дисплеи в часах и микрокалькуляторах – это устройства, в которых жидкий кристалл размещается между

двумя стеклянными пластинами и его оптическое поведение управляется изменением электрического напряжения на пластинах.

Помимо этих двух парадоксальных классов тел – металлических стекол и жидких кристаллов – существуют еще и многие другие. Это и разнообразные керамические материалы, как кислородсодержащие, так и бескислородные, это и так называемые *композиты* – твердые материалы, образованные сочетанием частиц химически разнородных веществ с четкой границей раздела между ними. К композитам относятся металлы, упрочненные неметаллическими волокнами, или керамика, упрочненная металлическими волокнами. Однако какой бы класс твердых веществ мы ни рассматривали, основой для обсуждения всегда является сравнение свойств данного класса со свойствами кристаллических твердых тел, поэтому первым шагом в познании увлекательной области химии твердого тела является изучение структуры и электронного строения кристаллических твердых тел.

5.1. Химическая связь и структура твердых тел

Главная особенность строения кристаллических твердых тел состоит в том, что составляющие их микрочастицы – атомы, ионы, молекулы – расположены строго периодически, образуя геометрически закономерную *кристаллическую структуру*. Частицы одного сорта, но по-разному расположенные, могут образовывать кристаллы с прямо противоположными свойствами. Например, алмаз и графит состоят из одних и тех же атомов углерода, но в кристаллической структуре алмаза ближайшие соседи любого конкретного атома углерода расположены в вершинах тетраэдра, а в структуре графита – в вершинах треугольника. В то же время относительно любой кристаллической структуры можно утверждать, что если какая-либо частица окружена другими такими же частицами, то и остальные частицы должны иметь точно такое же окружение.

Геометрически правильная внешняя форма природных кристаллов привлекла внимание еще мыслителей древней Греции и Рима. Само слово «кристалл» имеет греческие корни. Однако датой рождения науки о внешней форме и внутреннем строении кристаллов – кристаллографии – принято считать 1669 г., в тот год вышла книга Н. Стенона «О твердом естественно содержащемся в твердом», в которой был высказан *закон постоянства углов*: не-

смотря на то, что формы и размеры граней кристалла могут быть весьма различны, углы между соответствующими гранями кристаллов данного вещества постоянны. Этот закон на долгое время лег в основу методов определения вещества по внешней форме его кристаллов, так как у кристаллов различных веществ углы между гранями, как правило, разные.

Следующий шаг в становлении кристаллографии как науки связывают с именем Р.Ж. Гаюи, который в своей книге «Опыт теории структуры кристаллов и ее применение к разнородным кристаллическим веществам» (1784) высказал гипотезу, что всякий кристалл должен рассматриваться как соединение мельчайших параллелепипедов, равных между собой и соприкасающихся друг с другом целыми гранями. Эта гипотеза лежит в основе современной кристаллографии, оперирующей понятием *пространственная решетка*, как совокупности идентичных узлов, образованных вершинами периодически повторяющихся в пространстве элементарных параллелепипедов – *элементарных ячеек* (рис. 5.1, а).

Узлы решетки связаны между собой тремя некомпланарными векторами переноса (трансляциями). Если какой-либо узел выбран за начало отсчета, то радиус-вектор \vec{R} любого другого узла решетки может быть определен из формулы

$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}, \quad (5.1)$$

где m , n и p – числа, которые обычно выражают в долях ребер элементарной ячейки и называют индексами данного узла. Совокупность трех индексов записывают в двойных квадратных скобках $[[mnp]]$ и называют символом узла.

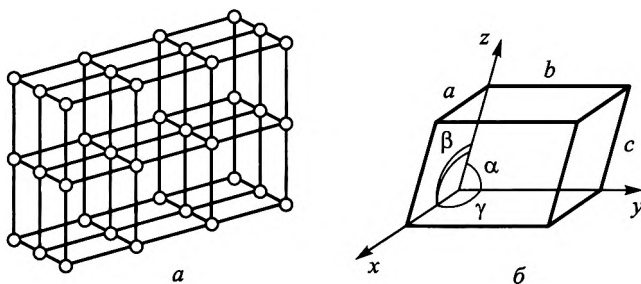


Рис. 5.1. Кристаллическая решетка (а) и элементарная ячейка (б)

Элементарная ячейка в общем случае представляет собой косоугольный параллелепипед с ребрами a , b и c и углами α , β и γ (рис. 5.1, б). Шесть указанных величин называют параметрами решетки. Параметры a , b и c , определяющие размер решетки, часто называют постоянными решетки.

Если элементарный параллелепипед построен на кратчайших для данной системы узлов трансляциях a , b и c , то он называется основным параллелепипедом решетки. Такой параллелепипед не содержит каких-либо узлов ни в какой точке внутри или на поверхности, кроме вершин, и его называют примитивной элементарной ячейкой и обозначают буквой P . На весь объем P -ячейки приходится один узел решетки, так как каждая вершина параллелепипеда принадлежит одновременно восьми параллелепипедам, и поскольку вершин у параллелепипеда восемь, то полностью ему принадлежит $8 \cdot (1/8) = 1$ узел.

Иногда целесообразно выбрать в качестве элементарной ячейки не P -ячейку, а ячейку большего объема. Это связано с тем, что P -ячейка может оказаться косоугольной, а расчеты всегда удобно проводить в прямоугольной системе координат. Однако выбранная в такой системе координат ячейка в отличие от P -ячейки будет содержать дополнительные узлы. Обычно прямоугольную элементарную ячейку выбирают так, чтобы дополнительные узлы находились либо в центре граней, либо в центре объема.

Если узлы имеются в центре объема элементарной ячейки, то она называется объемно-центрированной (I -ячейка). Если узлы находятся в центрах некоторых граней (помимо узлов в вершинах), то ячейка называется A -, B - или C -центрированной, а если центрированы все грани, то F -ячейкой.

В 1848 г. О. Браве предложил классификацию элементарных ячеек по указанным четырем типам – P , I , A (B , C), F – и семи кристаллическим системам – *сингониям*. В основу классификации он положил элементы симметрии, присущие различным элементарным ячейкам: *центр симметрии* (ячейка имеет центр симметрии, если можно указать такую точку, через которую проходит линия, соединяющая две эквивалентные точки или плоскости, находящиеся на одинаковом расстоянии от нее); *плоскость симметрии* (ячейка имеет плоскость симметрии, если можно указать плоскость, делящую ячейку пополам так, что обе половины ячейки будут зеркальным отражением друг друга в этой плоскости); *ось*

симметрии (если при вращении вокруг какой-либо оси ячейка переходит в эквивалентное положение более одного раза при повороте на 360° , то эта ось является осью симметрии). Ячейка в форме куба ($a=b=c$ и $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), например, имеет центр симметрии, девять плоскостей симметрии, шесть осей второго порядка, четыре оси третьего порядка и три оси четвертого порядка (порядок осей определяется тем, сколько раз при полном повороте ячейка переходит в эквивалентное положение).

Существуют всего 14 элементарных ячеек Браве (табл. 5.1, рис. 5.2). Элементарные ячейки Браве и построенные с их помощью решетки Браве описывают наиболее распространенные кристаллические структуры. Однако классификация Браве учитывает только три перечисленных выше элемента симметрии, в то время

Таблица 5.1

Параметры ячеек Браве

Сингония	Число ячеек	Тип ячейки и ее номер на рис. 5.2	Параметры ячейки
Триклинная	1	$P(1)$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	2	$P(2)$ $C(3)$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	4	$P(4)$ $C(5)$ $I(6)$ $F(7)$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	1	$P(8)$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Ромбоэдрическая*	1	$R(9)$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Тетрагональная	2	$P(10)$ $I(11)$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	3	$P(12)$ $I(13)$ $F(14)$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
*Эта сингония в первоначальном варианте классификации Браве была опущена.			

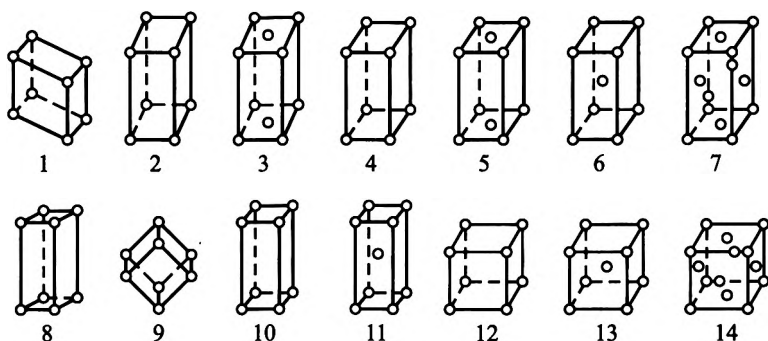


Рис. 5.2. Элементарные ячейки Браве

как в дополнение к ним могут существовать сложные оси симметрии, сочетающие в себе повороты и отражения. В 1876 г. русский ученый А.В. Гадолин при описании внешней формы кристаллов включил эти сложные элементы симметрии и расширил список возможных классов симметрии до 32. Хотя число кристаллических классов симметрии увеличилось, но распределены они по тем же сингониям (триклинная – 2, моноклинная – 3, ромбическая – 3, гексагональная – 7, ромбоэдрическая – 5, тетрагональная – 7, кубическая – 5).

Дальнейший прогресс в классификации кристаллов связан с именем Е.С. Федорова, который в 1890 г. установил полный список 230 возможных пространственных групп на основе не только локальных элементов симметрии Браве и Гадолина, но также пространственных элементов симметрии, таких как трансляции, винтовые оси, плоскости скольжения. Как и решетки Браве, и классы симметрии Гадолина, пространственные группы Федорова распределены по сингониям, перечисленным в табл. 5.1.

Таким образом, к началу XX в. в кристаллографии была решена проблема связи внешней формы кристалла с его внутренней структурой на основе представления о кристаллической решетке. Однако кристаллическая решетка считалась чисто вспомогательной конструкцией. Революционный переворот в кристаллографии произошел в начале XX в., когда М. Лауэ, В. Фридрих и П. Книппинг (1912) открыли явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, что дало возможность измерить расстояние между микрочастицами, составляющими кристаллическую решетку. Уже в 1913 г. английские физики Г. Брэгг и его сын Л. Брэгг расшифровали структуру

кристаллов поваренной соли, алмаза и других веществ. Узлы решетки перестали быть абстрактными понятиями, а превратились в места, занятые атомами, ионами или молекулами. Поэтому элементарная ячейка, наряду с предъявляемыми к ней требованиями отображать симметрию кристалла, должна быть также согласована и с химической формулой вещества, образующего кристалл.

Вся информация о расположении атомов, ионов и молекул в кристаллах, полученная к настоящему времени на основании рентгеноструктурных исследований, может быть проанализирована, если классифицировать кристаллы по предельным типам химической связи, рассмотренной в гл. 3 и 4 (полярной, ковалентной, межмолекулярной), с добавлением еще одного типа связи – *металлической*. В соответствии с преобладающим типом связи выделяют четыре типа кристаллических твердых тел: металлы, ионные кристаллы, ковалентные кристаллы, молекулярные кристаллы. Рассмотрим их более подробно.

1. Металлы. Кристаллы типичных металлов можно представить в виде правильно расположенных положительных ионов (катионов), погруженных в однородную отрицательно заряженную электронную «жидкость». Основные отличительные свойства металлов – высокая теплопроводность и электрическая проводимость – как раз и обусловлены высокой подвижностью электронов. По другим физическим характеристикам, таким как твердость и температура плавления, металлы могут значительно отличаться друг от друга. Например, натрий плавится при 98°C и легко режется ножом, а вольфрам имеет температуру плавления 3390°C и чрезвычайно тверд.

Поскольку катионы металлов, как и атомы, обладают сферической симметрией, то кристаллическую структуру металлов можно рассматривать как пространственную плотнейшую упаковку твердых шаров одинакового радиуса. На рис. 5.3, *а* показана такая упаковка шаров на плоскости. В этой упаковке каждый шар, например А, окружен шестью другими шарами и соответственно шестью треугольными пустотами – «дырками». Пространственные плотнейшие упаковки получаются из плоских, если их укладывать так, чтобы шары вышележащего слоя попадали в треугольные впадины между шарами нижележащего слоя.

Относительно нижнего слоя шары верхнего слоя могут быть размещены либо в углублениях, обозначенных буквой В, либо в углублениях, обозначенных буквой С (см. рис. 5.3, *а*). Такая си-

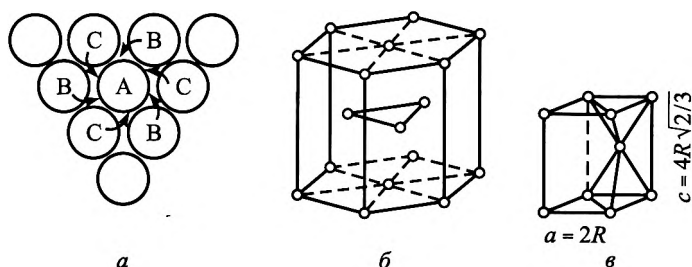


Рис. 5.3. Плоский слой из шаров А одинакового радиуса:

a – центры треугольных пустот (В и С), образуемых шарами А; *б* – гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ); *в* – элементарная ячейка ГПУ-решетки (*R* – радиус атомов, занимающих узлы решетки)

туация возникает при укладке каждого последующего слоя. Отсюда следует, что можно построить большое число упаковок. Однако число упаковок, совместимых с элементарными ячейками Браве, оказалось весьма ограниченным. В случае металлов – это гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) (рис. 5.3, б), имеющая элементарную ячейку (рис. 5.3, в) и кубические плотнейшие упаковки, как объемно-центрированного типа (ОЦК) (см. рис. 5.2, № 13), так и гранецентрированного типа (ГЦК) (см. рис. 5.2, № 14). Например, ГЦК-решетку имеют такие металлы, как Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb и др.; ОЦК-решетку – металлы Cr, K, Li, Mo, Na, V, W и др.; ГПУ-решетку – металлы Be, Cd, Mg, Os, Ti, Zn и др. Основные характеристики элементарных ячеек этих решеток приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Характеристики ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-ячеек

Тип ячейки	Число атомов в ячейке	Координационное число	Кратчайшее расстояние между атомами	Связь параметров <i>a</i> , <i>c</i> с радиусом атома <i>R</i>
ОЦК – рис. 5.2 (№ 13)	2	8	$a\sqrt{3}/2$	$a = 4R/\sqrt{3}$
ГЦК – рис. 5.2 (№ 14)	4	12	$a\sqrt{2}/2$	$a = 4R/\sqrt{2}$
ГПУ – рис. 5.3, б	6	12	<i>a</i>	$a = 2R$ $c = 4R\sqrt{2}/3$ $c/a = 1,633$

Поскольку атомный радиус металла в модели твердых шаров тесно связан с параметрами элементарной ячейки (табл. 5.2), которые находятся экспериментально рентгеноструктурными методами, то можно установить шкалу атомных радиусов металлов, исходя из параметров элементарных ячеек кристаллических решеток. В табл. 5.3 приведены такие расчетные радиусы для некоторых металлов. Они несколько больше ковалентных радиусов (см. Приложение, табл. П.4), но проявляют те же тенденции к уменьшению при движении слева направо по периоду таблицы Менделеева и к росту при движении сверху вниз по группе.

Таблица 5.3
Атомные радиусы некоторых металлов

Металл	R , нм	Металл	R , нм
Li	0,155	Mn	0,130
Na	0,189	Fe	0,126
K	0,236	Co	0,125
Mg	0,160	Ni	0,124
Ca	0,197	Cu	0,128
Ti	0,146	Zn	0,139
Zr	0,160	Pt	0,138
Hf	0,159	Au	0,144
Cr	0,127	Ag	0,144

Характеристики решеток (см. табл. 5.2) и атомные радиусы (см. табл. 5.3) позволяют найти такую важную макроскопическую характеристику металла, как его плотность. Например, нам известно, что магний образует ГПУ-решетку, а его атомный радиус равен 0,160 нм. Плотность ρ представляет собой отношение массы атомов Mg ($A_r = 24,3$), приходящихся на одну элементарную ячейку, к объему этой ячейки:

$$\rho = \frac{nA_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}}{V}. \quad (5.2)$$

Для ГПУ-ячейки число атомов на одну ячейку $n=2$ (см. рис. 5.3, в); параметр $a=2R$, параметр $c=1,633a$. Площадь

ромба, лежащего в основании ячейки, равна $0,87a^2$, следовательно, численное значение плотности Mg равно

$$\rho \equiv \frac{2 \cdot 24,3}{0,87 \cdot 1,633 \cdot (0,32 \text{ нм})^3} \left(\frac{1 \text{ г}}{6,02 \cdot 10^{23}} \right) \left(\frac{1 \text{ нм}}{10^{-7} \text{ см}} \right)^3 \equiv 1,74 \text{ г/см}^3.$$

Точное значение этой величины равно $1,738 \text{ г/см}^3$.

В отношении этого примера следует отметить, что иногда в качестве элементарной ГПУ-ячейки используют гексагональную призму (см. рис. 5.3, б). Очевидно, что такую призму составляют три элементарные ячейки (см. рис. 5.3, в). Расчет плотности применительно к обеим этим ячейкам не приведет к расхождениям, так как числитель и знаменатель формулы (5.2) нужно увеличить в три раза, если использовать в качестве элементарной ячейку, изображенную на рис. 5.3, б.

2. Ионные кристаллы. В ионных кристаллах электроны переходят от атомов одного типа к атомам другого типа, так что кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов. Ионы в кристалле расположены так, что кулоновское притяжение между ионами противоположного знака сильнее, чем кулоновское отталкивание между ионами одного знака. Таким образом, ионная связь обусловлена, в основном, электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов. Ионные кристаллы имеют, как правило, высокие температуры плавления (например, хлорид натрия плавится при 801°C). Они очень твердые, но хрупкие и обладают плохой электро- и теплопроводностью, так как ионы не могут свободно перемещаться в кристаллической решетке.

Структуры двух наиболее характерных ионных кристаллов – хлорида натрия и хлорида цезия – показаны на рис. 5.4. На первый взгляд может показаться, что кристалл NaCl обладает простой кубической структурой, а кристалл CsCl – объемно-центрированной кубической структурой. Ни то, ни другое неверно. Структура кристалла хлорида натрия представляет собой комбинацию двух «вложенных» одна в другую кубических гранецентрированных решеток, каждая из которых содержит ионы лишь одного знака. У любого из этих ионов имеется по шести ближайших соседей с зарядами противоположного знака. В кристалле хлорида цезия ионы цезия расположены в узлах простой кубической решетки, а ионы хлора – в узлах другой такой же решетки. Обе эти решетки также «вложены» друг в друга

таким образом, что одна из вершин каждой из этих решеток находится в центре объема другой решетки, а каждый ион окружен восемью соседями с зарядами противоположного знака.

Рассмотренные типы решеток часто встречаются и у других веществ, поэтому их принято называть решетками типа NaCl и типа CsCl. Решетками типа NaCl обладают, например, кристаллы LiH, KBr, RbI, PbS, UO и др. Решетки типа CsCl имеют NH₄Cl, RbCl, AlNi и др.

Модель твердых шаров приложима и к ионным кристаллам, но в отличие от металлов они построены из атомов различных элементов, что затрудняет установление шкалы ионных радиусов. Однако, если для большой группы ионных кристаллов известны межъядерные расстояния a_{ij} , связанные с радиусами ионов уравнением

$$a_{ij} = x_i + y_j, \quad (5.3)$$

то можно подобрать такие значения радиусов катионов x_i и анионов y_j , которые дают наименьшую ошибку при расчете a_{ij} для большинства ионных кристаллов. Типичные радиусы некоторых ионов приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Значения некоторых ионных радиусов

Катион	R , нм	Анион	R , нм
Li ⁺	0,074	F ⁻	0,181
Na ⁺	0,102	Cl ⁻	0,138
K ⁺	0,138	Br ⁻	0,196
Rb ⁺	0,149	I ⁻	0,220
Cs ⁺	0,170	O ²⁻	0,140

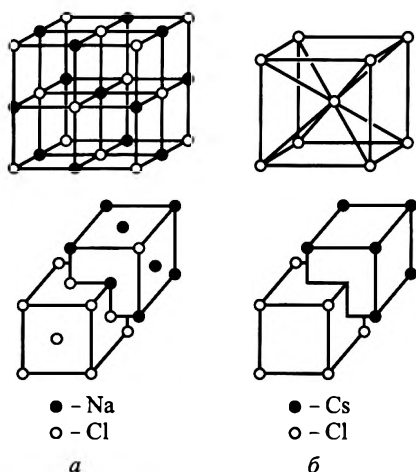


Рис. 5.4. Элементарные ячейки кристаллов NaCl (а) и CsCl (б) (под каждой ячейкой показано ее построение комбинацией элементарных кубических ячеек)

Поскольку катионы и анионы сильно отличаются по размерам, то при их плотнейшей упаковке возможно такое сочетание размеров катиона и аниона, когда катион помещается в пустоты между плотно упакованными анионами. Рассмотрим, например, кристаллическую структуру типа CsCl (см. рис. 5.4, б). Если анионы, расположенные в вершинах ОЦК-ячейки, имеют радиус R и соприкасаются друг с другом, то длина ребра такой ячейки должна быть равна $2R$, а длина диагонали куба – $2R\sqrt{3}$. Максимальный диаметр шаровой полости $2r$ внутри рассматриваемой совокупности восьми анионов равен длине пространственной диагонали куба за вычетом длины $2R$: $2r = 2R\sqrt{3} - 2R = 2R(\sqrt{3} - 1)$, где r – радиус катиона.

Следовательно, предельное отношение ионных радиусов для ячейки типа CsCl составит

$$\frac{r}{R} = \frac{R(\sqrt{3} - 1)}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0,732.$$

При меньшем значении отношения ионных радиусов структура типа CsCl не может существовать, но может существовать структура типа NaCl с числом ближайших соседей, равным шести. В общем случае, если отношение ионных радиусов находится в пределах между 0,732 и 0,41, преобладающей является структура типа NaCl. При отношении, меньшем 0,41, возникают структуры с числом ближайших соседей, равным четырем.

3. Ковалентные кристаллы. В кристаллах этого типа в узлах кристаллической решетки расположены атомы, ковалентно связанные с ближайшими соседями. Однако в этом случае нельзя выделить отдельные молекулы и нужно рассматривать ковалентный кристалл, как одну гигантскую молекулу.

Как мы видели в гл. 3, ковалентную связь можно объяснить обобществлением электронных пар, следствием чего является повышенная электронная плотность в определенных пространственных направлениях. Например, атомы углерода предпочитают соединяться друг с другом так, что четыре их связи располагаются в пространстве определенным симметричным образом: каждый атом углерода тетраэдрически окружает себя четырьмя ближайшими соседями. Равноправность четырех связей углерода объясняется sp^3 -гибридизацией его энергетических уровней и сохраняется в

одной из кристаллических форм углерода – алмазе. Еще одним примером ковалентного кристалла является кварц SiO_2 . В кристаллической структуре кварца каждый атом кремния тетраэдрически связан с четырьмя окружающими его атомами кислорода. А каждый атом кислорода, в свою очередь, связан с атомами кремния и таким образом через весь кристалл простирается непрерывная цепочка ковалентных связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$.

Типичной кристаллической структурой с тетраэдрической координацией является структура алмаза. Эта структура относится к кубической системе. Тетраэдр можно вписать в куб, однако в нем некоторые узлы останутся незанятыми (рис. 5.5, а). Поэтому только объединение восьми таких фрагментов (рис. 5.5, б) составит элементарную ячейку алмаза.

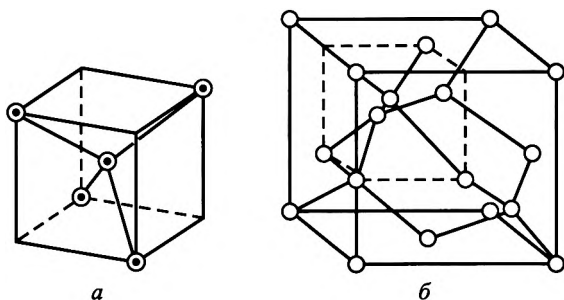


Рис. 5.5. Фрагмент элементарной ячейки (а) и элементарная ячейка алмаза (б), составленная из восьми таких фрагментов

Структуру типа алмаза помимо углерода имеют кремний, германий, а также флюорит (CaF_2), рутил (TiO_2) и различные сульфиды, селениды и теллуриды щелочных металлов. Ковалентные кристаллы, как правило, – плохие проводники теплоты и электричества. Их отличает высокая твердость, тугоплавкость, практическая нерастворимость в каких-либо растворителях. Однако электрическая проводимость ковалентных кристаллов может сильно изменяться при наличии незначительных примесей в кристалле других атомов. Например, фосфор при соотношении 1 к 10^7 сообщает кристаллам германия значительную «примесную» электрическую проводимость.

4. Молекулярные кристаллы. В молекулярных кристаллах узлы кристаллической решетки заняты отдельными молекулами (H_2 , Cl_2 , Br_2 и др.) либо атомами инертных газов (Ar , Ne и др.). Большинство органических веществ также являются молекулярными кристаллами. Молекулы связаны друг с другом вандерваальсовыми силами, обусловленными диполь-дипольным взаимодействием (см. гл. 4). Эта связь относительно слабая, поэтому молекулярные кристаллы имеют небольшую твердость, плавятся при низких температурах и не обладают электрической проводимостью. Структура молекулярных кристаллов часто определяется плотнейшей упаковкой молекул. Например, инертные газы, переходя в твердое состояние, образуют кристаллы плотно упакованной кубической структуры.

В заключение еще раз напомним, что приведенная выше классификация кристаллов по типам связи отвечает предельным случаям. Большинство кристаллов неорганических веществ принадлежит к промежуточным типам. Так, связи между металлами и неметаллами, как правило, имеют отчасти ионный и отчасти ковалентный характер. Молекулярно-ковалентный характер имеют связи в графите, в кристаллах которого содержатся слои шестичленных циклов ковалентно связанных атомов углерода (длина 0,142 нм), а между слоями действуют вандерваальсовы силы (расстояние 0,34 нм). В некоторых кристаллах присутствует более двух типов связей. Например, в молекулярных кристаллах, содержащих неполярные молекулы, связи внутри молекулы могут быть существенно ковалентными (например, Cl_2 , S_8) или промежуточной ионно-ковалентной природы (например, SiF_4), а связи между молекулами являются вандерваальсовыми. Однако все эти особенности уместно рассматривать при углубленном изучении химии конкретного элемента, а для первого ознакомления удобно использовать более грубую классификацию по четырем предельным случаям химической связи. Просто при чтении учебников нужно всегда помнить крылатую фразу «В действительности все выглядит не так, как на самом деле».

5.2. Зонная теория электронного строения твердых тел

При рассмотрении различных типов кристаллов в § 5.1 мы приводили одну из важнейших характеристик – способность проводить электрический ток. Эту способность можно characterизо-

вать количественно значением удельной электрической проводимости кристалла $[\sigma] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. По значению σ все твердые тела можно разделить на три больших класса: металлы, диэлектрики и полупроводники. Металлы (Cu, Ag, Fe и др.) являются прекрасными проводниками электрического тока. Их удельная электрическая проводимость при комнатной температуре находится в пределах $10^4 \dots 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Диэлектрики (NaCl, алмаз и др.), наоборот, практически не проводят тока – их удельная электрическая проводимость меньше, чем $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Наконец, кристаллы, имеющие промежуточное значение σ от 10^{-10} до $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, относятся к классу полупроводников (Si, Ge, Se и др.).

До развития квантовой механики каждый из этих классов кристаллов рассматривался изолированно друг от друга: металлы – на основе модели свободных электронов, диэлектрики – на основе представления о прочно связанных с ионами решетки электронов и т. п. Только квантовая механика позволила выработать единую точку зрения на явление электрической проводимости кристаллов – *зонную теорию твердых тел*.

В адиабатическом приближении, как мы видели в гл. 3, уравнение Шрёдингера имеет вид (3.5). Перепишем его применительно к кристаллу в виде

$$[-\hbar^2/(2m)\Delta + U(r)]\psi(r) = E\psi(r), \quad (5.4)$$

где $U(r)$ – потенциальная энергия электрона в зависимости от расстояния между узлами кристаллической решетки.

Существуют два способа решения уравнения (5.4), отличающиеся выбором нулевого приближения для $U(r)$. Если в качестве нулевого приближения взять электрон в одном из изолированных атомов, из которых построена решетка кристалла, то получим теорию квазисвязанного электрона. Если же в качестве нулевого приближения выбрать свободный электрон и рассматривать периодический потенциал решетки как возмущение, то получим теорию квазисвободного электрона. Оба этих подхода в конечном счете дают одинаковую картину электронного строения твердых тел, но первый подход несколько проще. Итак, представим $U(r)$ в виде

$$U(r) = U_0 + \delta U(r), \quad (5.5)$$

где U_0 – потенциальная энергия электрона в изолированном атоме; $\delta U(r)$ учитывает поправку, вносимую соседними атомами.

Если $\delta U(r)=0$, то $U(r)$ представляет собой периодически повторяющееся поле изолированных атомов (расстояние между которыми намного больше постоянных решетки). Однако, если в изолированном атоме некоторый энергетический уровень является единственным, то в системе, состоящей из N изолированных атомов, он повторится N раз, т. е. окажется N -кратно вырожденным.

Учет $\delta U(r)$ необходим по мере сближения атомов, возрастающее взаимодействие которых приводит к снятию вырождения: каждый энергетический уровень изолированного атома расщепляется на N близко расположенных уровней, образующих *энергетическую зону* (вспомните расщепление $1s$ -уровня на две σ -орбитали при образовании молекулы водорода). Если у исходных атомов имеются несколько уровней энергии, то соответственно появляется несколько энергетических зон (далее – зона).

На рис. 5.6, а схематично показано образование зон при сближении атомов. Зоны, образовавшиеся в результате расщепления уровней валентных электронов, называются *валентными*. Следующая за валентной зона называется *зоной проводимости*. Принята система обозначений этих уровней: E_v – верхний уровень; E_c – нижний уровень; E_g – промежуточная энергия между двумя зонами (*запрещенная зона*).

Расстояние между отдельными уровнями в зоне очень мало, например в кристалле объемом 1 см^3 содержится до 10^{22} атомов. Это означает, что при ширине зоны около 1 эВ разность между энергетическими уровнями будет порядка 10^{-22} эВ. Поэтому даже в результате теплового возбуждения электроны могут перемещаться в зоне на более высокие энергетические уровни, если эти уровни свободны (в соответствии с принципом запрета на каждом из них может находиться не более двух электронов).

По характеру заполнения зон электронами кристаллические твердые тела можно подразделить на два класса. К одному из них относятся те кристаллы, у которых над целиком заполненной зоной располагается не полностью заполненная валентная зона (рис. 5.6, б). Электроны частично заполненной зоны под воздействием даже слабого электрического поля могут увеличивать свою энергию, переходя на вышележащие свободные уровни. Поэтому в кристалле, обла-

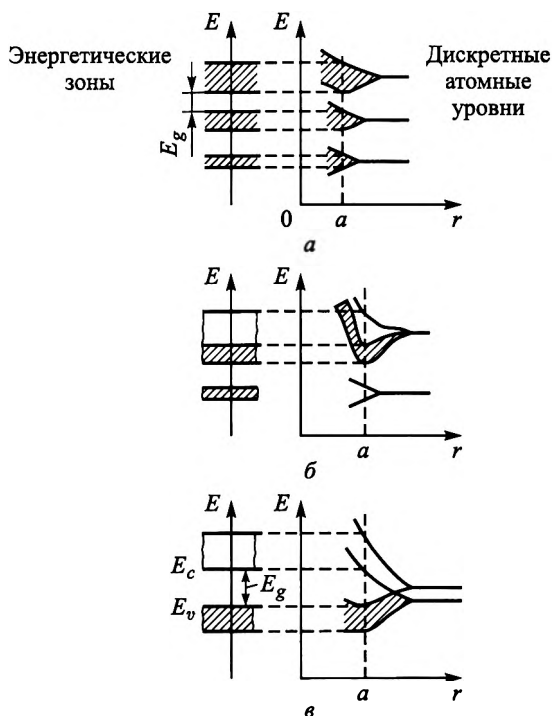


Рис. 5.6. Расщепление энергетических уровней изолированных атомов при их сближении:

а – общий случай; *б* – образование частично заполненной зоны; *в* – зонная структура полупроводников и изоляторов

дающем такой зонной структурой, возможно направленное движение электронов, т. е. протекание электрического тока.

Типичным примером такого класса кристаллов является натрий. Каждый атом натрия содержит 11 электронов, распределенных следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. При объединении атомов в кристалл из N атомов энергетические уровни атомов расщепляются и образуют энергетические зоны из $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -уровней, так как в них на $2N$, $2N$ и $6N$ состояний приходится такое же число электронов. Валентная зона образована из $3s$ -уровней. В ней имеется всего $2N$ уровней, на которые приходится N электронов (по одному валентному электрону на атом). Таким образом, в кристаллическом натрии валентная зона заполнена только наполовину. У металлов может также реализовываться ситуация, когда валент-

ная зона заполнена полностью, но она перекрывается со следующей свободной зоной. Например, у каждого атома магния ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) валентные электроны полностью заполняют $3s$ -зону. Однако эта зона перекрывается со следующей свободной зоной, образованной из $3p$ -уровней.

К другому классу относятся кристаллы, у которых полностью заполненная электронами валентная зона отделена от следующей за ней свободной зоны запрещенной зоной той или иной ширины (рис. 5.6, в). Если ширина запрещенной зоны меньше $2 \dots 3$ эВ, то кристалл является полупроводником. Такую структуру зон имеют, например, элементы 14-й группы – кремний, германий, некоторые оксиды металлов, нитриды, карбиды и др. В полупроводниках при повышении температуры заметное число электронов может преодолеть запрещенную зону и перейти в свободную зону, или зону проводимости. При переходе электронов в эту зону в валентной зоне появляются вакантные уровни. Это означает, что и для валентных электронов появляется возможность изменять свою энергию, т. е. участвовать в процессе переноса заряда. Таким образом, в кристаллах с узкой запрещенной зоной существуют два механизма проводимости – движение свободных электронов в зоне проводимости и движение валентных электронов в валентной зоне.

В том случае, когда свободная зона (см. рис. 5.6, в) отделена от полностью занятой зоны широкой запрещенной зоной ($E_g > 3$ эВ), кристаллы с такой зонной структурой являются диэлектриками, так как переход электрона в зону проводимости имеет малую вероятность. Типичным диэлектриком является NaCl. Положительно заряженные ионы натрия имеют электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$, а отрицательные ионы хлора – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Зоны, образующиеся из таких полностью заполненных атомных уровней, также являются полностью заполненными. Последней заполненной зоной является зона $3p$ иона Cl^- , а следующей за ней свободной зоной является зона $3s$ иона Na^+ . Энергетическая щель между этими зонами (ширина запрещенной зоны) составляет примерно 9 эВ.

Таким образом, с точки зрения квантовой химии между металлами и полупроводниками существует качественное различие, в то время как между полупроводниками и диэлектриками – только количественное. Кроме того, электронная структура атомов, образующих кристалл, это не единственный фактор, обуславливающий его зонную структуру. На примере NaCl видно, что важную роль

играет природа химической связи. Наконец, не в последнюю очередь расположение энергетических зон зависит и от структуры кристалла. Например, углерод в структуре алмаза – диэлектрик, а углерод в структуре графита обладает металлическими свойствами.

Рассмотренная выше зонная структура твердых тел справедлива для идеального кристалла, кристаллическая решетка которого нигде не имеет искажений. В реальных кристаллах при любых температурах выше абсолютного нуля имеются тепловые дефекты (пустые узлы и атомы в междоузлиях) и присутствуют в небольших концентрациях чужеродные атомы. Все эти и другие отклонения от идеальности можно объединить одним названием – примеси.

Особенно большое влияние оказывают примеси на свойства полупроводников, так как, например, энергетические уровни примесных атомов могут не совпадать с уровнями атомов основного вещества. Эти уровни могут располагаться как в разрешенных зонах, так и в запрещенной зоне. Наличие в запрещенной зоне примесных уровней оказывает очень сильное влияние на электрическую проводимость кристалла. Например, ширина запрещенной зоны германия составляет 0,67 эВ, а примесные уровни могут располагаться ниже дна зоны проводимости на 0,015 эВ и для перехода электрона с примесного уровня в зону проводимости требуется энергия в 40 раз меньшая, чем для перехода электрона из валентной зоны. Уровни, поставляющие электроны в зону проводимости, называются *донорными*, а сам полупроводник – полупроводником *n*-типа. Примесные уровни могут располагаться и вблизи потолка валентной зоны, и на них могут переходить электроны из этой зоны. Такие уровни называются *акцепторными*, а содержащий их полупроводник – полупроводником *p*-типа (рис. 5.7).

Выше мы уже неоднократно отмечали возможность влиять на электрическую проводимость кристаллов путем подвода тепловой энергии kT . Рассмотрим теперь этот вопрос с точки зрения вероятности заполнения энергетических уровней электронами в зависимости от энергии уровней. Обозначим эту вероятность $\omega(\epsilon)$, где ϵ – энергия, отсчитываемая от дна энергетической зоны. Для проводника, если отсутствует тепловая

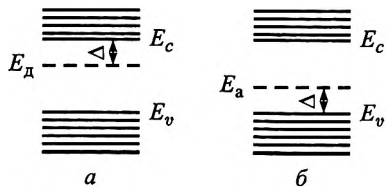


Рис. 5.7. Зонная диаграмма полупроводников *n*-типа (а) и *p*-типа (б)

энергия ($kT=0$) для всех значений энергии, соответствующих заполненным уровням, $\omega(\epsilon)=1$ и $\omega(\epsilon)=0$ – для всех значений энергии, соответствующих пустым уровням (рис. 5.8, а). Энергия, при которой значение $\omega(\epsilon)$ скачком изменяется от 1 до 0, называется энергией Ферми и обозначается E_F .

При наличии тепловой энергии ($kT>0$) некоторые электроны перейдут из первоначальных состояний на свободные энергетические уровни. Для электронов с энергией вблизи E_F такие переходы будут более вероятны, поскольку для перевода их на свободные уровни потребуется меньше энергии. Функция $\omega(\epsilon)$ в этом случае описывается *распределением Ферми – Дирака*:

$$\omega(\epsilon) = \left[\exp\left(\frac{\epsilon - E_F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (5.6)$$

В этом выражении энергия Ферми имеет смысл энергии уровня, которому отвечает 50 %-ная вероятность заполнения: число свободных уровней, вакансий и их распределение относительно E_F совпадает с числом и распределением заполненных состояний выше уровня Ферми (см. рис. 5.8, а). Эти состояния отвечают тепловому возбуждению электронов. С ростом температуры уменьшается наклон кривой $\omega(\epsilon)$ вблизи E_F и увеличивается вероятность заполнения состояний с большими энергиями.

Точно так же можно рассмотреть поведение полупроводников и диэлектриков. На первый взгляд может показаться, что в полупроводниках энергия E_F соответствует верхней границе (потолку) валентной зоны, но это неверно. Чтобы выяснить, где находится уровень Ферми, представим с помощью рис. 5.8, б, как

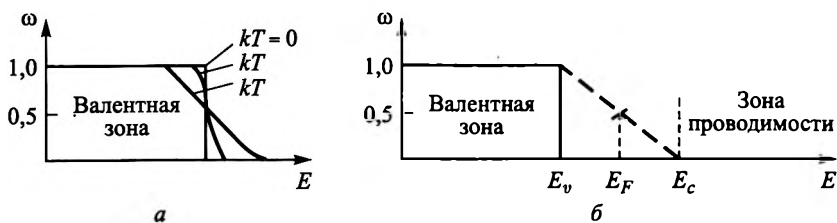


Рис. 5.8. Вероятность заполнения электронами энергетических уровней: а – для проводников; б – для полупроводников (диэлектриков)

бы выглядела функция $\omega(\epsilon)$, если с потолка валентной зоны E_v отдельный электрон при возбуждении перешел бы на дно (с энергией E_c) пустой зоны проводимости. Учитывая симметрию распределения Ферми–Дирака относительно энергии E_F и очевидную симметрию функции $\omega(\epsilon)$ в промежутке между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости, приходится заключить, что уровень Ферми должен находиться в середине запрещенной зоны (см. рис. 5.8, б).

Таким образом, мы можем оценить вероятности теплового возбуждения электронов, связанные с переходом в зону проводимости для типичных диэлектриков и полупроводников. В принципе полную вероятность найти электрон в зоне проводимости следует вычислять, интегрируя $\omega(\epsilon)$ по всем энергиям $\epsilon > E_c$, однако для оценок вполне достаточно иметь значение $\omega(E_c)$, поскольку это максимальная вероятность заполнения уровней в этой зоне. Например, ширина запрещенной зоны алмаза $E_g = 5,5$ эВ. Следовательно, при комнатной температуре ($kT = 0,026$ эВ) вероятность заполнения дна зоны проводимости равна

$$\begin{aligned}\omega(E_c) &= \left[\exp\left(\frac{E_c - (E_c - E_g/2)}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} = [\exp(E_g/2kT) + 1]^{-1} \cong \\ &\cong e^{-5,5/0,052} \cong e^{-100} \cong 5 \cdot 10^{-45}.\end{aligned}$$

Поэтому вряд ли даже один из электронов валентной зоны будет иметь энергию, достаточную для перехода в зону проводимости при комнатной температуре. Для типичного полупроводника – *собственного* полупроводника (без примесей), например Ge ($E_g = 0,67$ эВ), соответствующая вероятность равна

$$\omega(E_c) \cong e^{-0,67/0,052} \cong e^{-12,8} \cong 2 \cdot 10^{-6}.$$

В этом случае приблизительно один валентный электрон из миллиона может при возбуждении перейти на дно зоны проводимости. Поскольку каждый моль вещества содержит около 10^{24} атомов, то в зоне проводимости определенно можно найти электроны. Конечно, их будет значительно меньше, чем у проводника, у которого в зоне проводимости $\omega(\epsilon) = 1$. Однако в зоне проводимости полупроводника все же имеется достаточно электронов для обеспечения его электрической проводимости. Следует также от-

метить, что в полупроводниках значение ω сильно зависит от температуры. При возрастании температуры на 10 К относительно комнатной вероятность перехода электрона в зону проводимости увеличивается приблизительно на 30 %. С уменьшением ширины запрещенной зоны чувствительность электрической проводимости полупроводников к температуре существенно возрастает.

Задачи для самостоятельного решения

5.1. Найдите длину ребра a элементарной ячейки NaCl (см. рис. 5.4, a), если известно, что плотность этого вещества $\rho = 2,17 \text{ г/см}^3$.

5.2. Энергия Ферми в металлах вблизи абсолютного нуля связана с концентрацией свободных электронов в металле N следующим уравнением:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3}.$$

Вычислите значение E_F для серебра ($\rho = 10490 \text{ кг/м}^3$), приняв, что концентрация свободных электронов равна концентрации атомов.

ЧАСТЬ II

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Во Введении мы дали определение химии как науки о свойствах веществ и их превращениях. В первой части, в основном, речь шла о свойствах вещества с точки зрения его атомно-молекулярного строения. Во второй части центральным объектом изучения будет отдельная химическая реакция – ее принципиальная осуществимость (термодинамика) и развитие во времени (кинетика).

Термодинамика как наука о тепловых явлениях возникла в начале XVIII в. в связи с анализом рабочих циклов тепловых машин. Лишь в конце XIX в. сначала Дж. Гиббс (1871), а затем Я. Вант-Гофф (1878) выявили связь констант равновесия химических реакций с термодинамическими функциями состояния – энергией Гельмгольца и энергией Гиббса. Основные понятия термодинамики обсуждаются в гл. 6 (внутренняя энергия и энтропия) и в гл. 7 (термодинамические потенциалы). Собственно, приложения термодинамики к химическим превращениям содержатся в гл. 8 (расчет теплового эффекта) и гл. 9 (расчет констант равновесия и равновесного состава).

Однако «не равновесием единым» ограничивается химик при изучении химических реакций. Самое существенное значение имеет скорость достижения этого равновесия. Между тем термодинамика ограничивается рассмотрением состояний равновесия и их изменений, которые представляют собой непрерывную последовательность равновесных состояний и могут происходить только бесконечно медленно. Поэтому для нахождения временных характеристик реакции необходимо обратиться к теории скоростей химических реакций – *химической кинетике*.

Химическая кинетика как наука берет свое начало в законе действующих масс Гульдберга и Вааге (1867). Далее последовало установление С. Аррениусом (1889) линейной зависимости логарифма

рифта константы скорости химической реакции от обратной температуры. Краткое изложение основных представлений химической кинетики содержится в гл. 10. В ней же в качестве иллюстративных примеров сложных реакций рассмотрены кинетика цепных реакций и кинетика каталитических реакций.

Наконец, следует отметить, что хотя термодинамические и кинетические подходы к исследованию химических превращений могут использоваться независимо друг от друга, максимальную информацию об оптимальных условиях проведения конкретной химической реакции все же можно получить, только если принять во внимание как термодинамику, так и кинетику этой реакции. Например, синтезу аммиака из азота и водорода, согласно термодинамике, способствуют высокие давления и низкие температуры. С другой стороны, скорость образования аммиака уже при 500 К так мала, что промышленный процесс становится экономически невыгодным. Поэтому на практике равновесие сдвигают в сторону образования аммиака, используя высокие давления, а для увеличения скорости достижения равновесия процесс проводят при температуре порядка 750 К и в присутствии катализатора.

Глава 6

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамику можно определить как науку, изучающую такие физические, химические и др. явления, в которых существенную роль играет температура. Поскольку все явления в природе и технике при отсутствии всякого рода допущений в той или иной степени зависят от температуры, то термодинамика в широком смысле этого определения является «наукой наук». Однако нельзя одной теорией «объять необъятное». Поэтому фактически термодинамика включает в себя ряд дисциплин, таких как техническая термодинамика, химическая термодинамика, термодинамика излучения и др.

Существует также деление термодинамики на *равновесную* (классическую) и *неравновесную*. Равновесная термодинамика ограничивается рассмотрением равновесных состояний и таких изменений состояний, которые представляют собой непрерывную последовательность равновесных состояний. Например, химическая термодинамика изучает свойства вещества в состоянии равновесия и изменение состояний в зависимости от температуры, давления, химического состава. Неравновесная термодинамика рассматривает изменения состояний как процессы, идущие с конечной скоростью, и представляет собой наиболее активно развивающуюся область исследований.

В данной главе приведены ключевые понятия и законы (начала) равновесной термодинамики, общие для любых ее разделов.

Собственно химическая термодинамика и ее применения будут являться предметом изучения в гл. 7, 8, 9.

6.1. Температура и теплота (нулевой закон термодинамики)

Понятие *температуры* на бытовом уровне представляется совершенно ясным и понятным. Однако температура как основное понятие термодинамики относится к классу первичных неопреде-

ляемых величин, таких как число в арифметике и точка в геометрии. Ситуацию с температурой хорошо охарактеризовал американский физик Э. Роджерс: «Говоря по совести, мы не знаем, что такое температура и, по-видимому, никогда не узнаем больше того, что она определена на основе избранной нами процедуры измерения».

Первый прибор для измерения температуры, который можно было бы назвать термометром, был изобретен в середине XVII в. во Флорентийской академии наук. Флорентийский термометр был заметно больше современных и состоял из стеклянного шарика, заполненного жидкостью (обычно спиртом) и присоединенной к нему стеклянной трубки. На трубку наносили две метки: одну – в том месте, где располагался уровень жидкости при одной фиксированной температуре шарика, погруженного, например, в смесь воды со льдом, вторую – при другой фиксированной температуре. Расстояние между этими двумя метками делилось на равные интервалы, или *градусы*.

Вопросу выбора опорных точек для создания шкалы температур уделил внимание даже сам И. Ньютон. В статье «О шкале степеней тепла и холода», опубликованной в 1701 г., он поместил нуль температур в точку таяния льда, а в качестве второй точки выбрал «температуру здорового мужчины», приписав ей значение 12 градусов. Предложение Ньютона лежит в основе широко принятой в англоязычных странах шкалы Фаренгейта, в которой нормальной температуре тела человека соответствует $12 \cdot 8 = 96$ градусов. Д. Фаренгейт (1724) первый применил ртуть в термометрах и он же обосновал выбор второй реперной точки как температуры кипения воды при фиксированном атмосферном давлении. Согласно шкале Фаренгейта, точке замерзания воды соответствует значение 32, а точке кипения – значение 212 градусов.

Деление интервала между точками замерзания и кипения воды на 100 градусов было предложено несколькими учеными. С 1954 г. по решению X Международной конференции по мерам и весам такая шкала официально называется шкалой Цельсия.

Изобретение термометра хорошо иллюстрируют слова английского химика Г. Дэви (1778–1829): «Ничто не способствует прогрессу знания в большей мере, чем применение нового прибора». Во-первых, с помощью термометра были установлены такие газовые законы, как закон Бойля (1662): **давление газа при постоян-**

ной температуре обратно пропорционально его объему, и закон Шарля (1787): при постоянном давлении объем газа линейно зависит от температуры. Во-вторых, Дж. Блэк, профессор химии в Глазго (1760), открыл один из четырех основных законов термодинамики – закон *термического равновесия*: все тела, свободно сообщаемые друг с другом и не подверженные неравенству внешних условий, приобретают одну и ту же температуру, указываемую термометром. Все тела приобретают температуру окружающей среды. В современных терминах (Р. Фаулер, 1931) закон термического равновесия обычно формулируется в форме так называемого *нулевого начала*: два тела, находящиеся в тепловом равновесии с третьим, находятся в тепловом равновесии друг с другом.

Нулевое начало, на первый взгляд, представляется совершенно очевидным. Но в общем случае нельзя ожидать, что отношение равенства, имеющее место между А и В и между А и С влечет за собой равенство между В и С. Например, вода смешивается со спиртом и бензин смешивается со спиртом, но вода и бензин не смешиваются. Поэтому нулевое начало является утверждением о природе реального мира, которое не выводится из более простых или более фундаментальных положений.

В процессе эксплуатации жидкостных термометров, однако, быстро выявилась неприятная особенность – рассогласование значений температур, измеренных различными термометрами. Таким образом, оказывается, что значение температуры зависит от природы жидкости, которая была выбрана для заполнения термометра. Чтобы исключить зависимость такого рода и тем самым установить единую шкалу температур, ученые обратились к газовому термометру, изобретенному Г. Амонтоном (1699). Газовый термометр измеряет температуру либо по расширению определенного количества воздуха или другого газа, либо по увеличению давления в фиксированном объеме. Ясно, что давление будет выше, если газовый термометр погружен в кипящую жидкость (p_1), чем в том случае, когда он погружен в смесь воды со льдом (p_2). Отношение этих давлений по закону Бойля будет равно отношению температур:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (6.1)$$

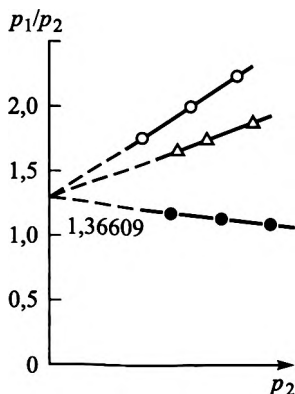


Рис. 6.1. Зависимость отношения давления в точке кипения воды p_1 к давлению в точке замерзания p_2 . Результаты измерений, выполненных с помощью газового термометра для трех различных газов:

○ – кислород; Δ – азот; ● – водород

Если изменять количество газа в термометре так, чтобы значение абсолютного давления p_2 в точке замерзания воды уменьшилось, то уменьшится и отношение p_1/p_2 . Более того, оказалось, что при последовательном уменьшении p_2 это отношение для различных газов стремится к одному и тому же значению (рис. 6.1), равному 1,36609. На этом основании можно определить газовую температурную шкалу, воспользовавшись двумя условиями:

$$\frac{T_1}{T_2} = \lim_{p_2} \frac{p_1}{p_2} = 1,36609; \quad (6.2)$$

$$T_1 - T_2 = 100. \quad (6.3)$$

Второе условие определяет такую же величину градуса, как и в шкале Цельсия, в которой $T_2 = 0$ и $T_1 = 100$. Решив совместно уравнения (6.2) и (6.3), получим $T_1 = 373,15$ К и $T_2 = 273,15$ К.

В современной газовой термометрии вместо условия (6.3) используется единственная реперная точка – температура *тройной точки* воды, при которой совместно сосуществуют лед, водяной пар и жидкая вода. Значение температуры тройной точки принято равным 273,15 градуса. В этой шкале, называемой *абсолютной шкалой температур*, точке таяния льда (0°C) соответствует температура 273,15 градуса. Таким образом, пересчет температуры из шкалы Цельсия (t) в шкалу газового термометра (T) осуществляется следующим образом:

$$T = t + 273,15. \quad (6.4)$$

Газовый термометр все же не является удобным прибором для повседневных производственно-технических и научных измерений температуры. Для проведения такого рода измерений в 1968 г.

принята максимально близкая к шкале газового термометра Международная практическая температурная шкала (МПТШ-68), определенная посредством легко воспроизводимых реперных точек, которым приписаны значения температуры, полученные с помощью газового термометра. Из жидкостных термометров расширения наиболее точно соответствует шкале газового термометра ртутный термометр.

Исследования тепловых явлений с помощью термометров вплоть до начала XIX в. носили чисто научный характер. Упомянувшийся выше Блэк, помимо установления закона термического равновесия, открыл *удельную теплоемкость вещества* как количество теплоты, сообщаемой телу единичной массы для увеличения его температуры на 1 градус, и тем самым разделил понятия температуры и теплоты. Температура всецело определяет лишь условия наступления термического равновесия при непосредственном контакте двух тел с различными температурами, при этом количество теплоты, полученное одним телом, равно количеству теплоты, отданной другим.

Помимо научного интереса в связи с появлением в конце XVIII в. первых паровых машин появился и практический интерес к изучению тепловых явлений. Как говорил классик марксизма Ф. Энгельс: «Если у общества появляется техническая потребность, то она продвигает науку вперед больше, чем десяток университетов». Именно изучение «движущей силы теплоты», возникающей при работе паровой машины, явилось поворотным пунктом в исследовании тепловых явлений и ознаменовало возникновение новой науки – термодинамики. Уже Блэк участвовал в разработке наиболее продвинутой для своего времени паровой машины Дж. Уатта (1769).

Однако полностью осознал проблему в целом французский инженер С. Карно. В 1824 г. он на свои средства опубликовал обессмертившую его имя книгу «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». В книге Карно помимо конкретных результатов, основной из которых – доказательство существования максимально возможного коэффициента полезного действия (КПД) теплового двигателя, зависящего только от температур нагревателя и холодильника, предвосхищен и основной метод термодинамики – рассмотрение *идеализирован-*

ных процессов. Так, Карно использует представление об идеальной паровой машине, в которой отсутствует трение и нет потерь теплоты, а изменения состояния рабочего тела происходят столь медленно, что температура и давление во всем ее объеме одинаковы. Именно рассмотрение воображаемых ситуаций позволяет термодинамике решать, что возможно и невозможно в нашем реальном мире.

6.2. Система, состояние, процесс

Термодинамика непосредственно развилась из изобретения, применения и улучшения тепловых машин. К началу XX в. методами термодинамики стали изучать химические превращения, электромагнитные процессы в веществе (поляризация и намагничивание) и многие другие физические явления. Такое расширение сферы приложения потребовало развития определенной схемы исследования, не привязанной к конкретному объекту – будь то тепловая машина или газ в цилиндре с поршнем.

Предметом исследования в термодинамике является *термодинамическая система* (ТМД-система) – любой макроскопический объект или группа объектов, выделенных из внешней среды с помощью реально существующих или воображаемых граничных поверхностей. По характеру взаимодействия с внешней средой ТМД-системы делятся на три типа: *изолированные, закрытые и открытые*.

Изолированные системы совсем не взаимодействуют с внешней средой. Закрытые системы взаимодействуют с внешней средой либо посредством теплообмена, либо путем совершения работы, либо посредством того и другого. Наконец, в открытых системах помимо теплообмена и работы допускается и обмен веществом с внешней средой.

В химической термодинамике любая из перечисленных выше систем может быть либо *гетерогенной*, либо *гомогенной*. Система называется гетерогенной, если она состоит из нескольких подсистем – *фаз*, разграниченных поверхностями раздела, при этом во всех частях фазы химические и физические свойства остаются неизменными и происходит их скачкообразное изменение лишь на границе раздела фаз. Например, если гетерогенная система состоит

из жидкости и пара, то жидкость представляет собой одну фазу, пар – другую. В гомогенной системе отсутствуют поверхности раздела между ее различными частями. Примерами таких систем являются смеси различных газов и растворы.

Кроме понятия фазы при рассмотрении ТМД-систем важное значение имеет понятие *компонентов* – индивидуальных химических веществ, образующих все фазы данной системы. Например, смесь газов является однофазной, но многокомпонентной системой, причем компонентов в смеси химически не реагирующих газов столько, сколько в ней различных газов. Системы, состоящие из одного компонента, называются однокомпонентными, из двух компонентов – бинарными.

Состояние ТМД-системы характеризуется значениями макроскопических переменных – *параметров состояния*. В химической термодинамике такими переменными являются объем V , давление p , температура T и количества вещества индивидуальных химических соединений (компонентов) n_i , входящих в состав системы. Не все эти величины являются независимыми. Например, если ТМД-системой является определенное количество n идеального газа, то, как известно, существует соотношение между переменными, называемое уравнением состояния:

$$pV = nRT, \quad (6.5)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Для реальных газов и жидкостей аналитическое выражение для соотношения между параметрами состояния обычно неизвестно. Тем не менее уравнение состояния хотя бы в виде табличного задания функции существует для каждого вещества. В математической форме это утверждение записывается следующим образом:

$$f(p, V, T, n) = 0. \quad (6.6)$$

Такая запись означает существование некоторой функциональной зависимости, которую можно считать *неявным уравнением состояния*.

Состояние ТМД-системы типа газа или жидкости считается полностью заданным, если дополнительно к термическому уравнению состояния типа (6.6) известно и калорическое уравнение

состояния – зависимость теплоемкости вещества C_V при постоянном объеме от температуры и количества вещества:

$$C_V = f(T, V, n). \quad (6.7)$$

Переменные, входящие в (6.6) и (6.7), принято разделять на *интенсивные* и *экстенсивные*. Переменные, не зависящие от количества веществ в системе, называются интенсивными (давление, температура и др.). Переменные, пропорциональные количеству вещества (объем и др.), называются экстенсивными.

Таким образом, в термодинамике приходится использовать функции многих переменных типа (6.6) и (6.7), поэтому математический аппарат термодинамики основан на тех разделах математического анализа, которые посвящены многим переменным. Например, чтобы графически отобразить зависимость (6.5) между объемом, давлением и температурой 1 моль идеального газа, нужно построить трехмерную поверхность, поскольку имеются три переменные (три координаты), как это показано на рис. 6.2, а. Кривая, которая получается при пересечении этой поверхности плоскостью $T = \text{const}$, называется *изотермой*. Несколько изотерм показано на рис. 6.2, б (pV -диаграмма).

Скорость изменения давления идеального газа при изменении объема в условиях постоянства температуры выражается частной производной $(\partial p / \partial V)$, которая определяет наклон поверхности в

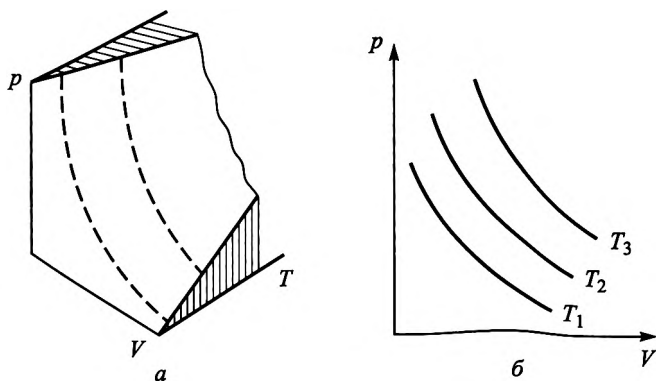


Рис. 6.2. pVT -поверхность для идеального газа (а), pV -диаграмма идеального газа ($T_1 < T_2 < T_3$) (б):

---- – изотермы

направлении увеличения V вдоль изотермы. Так, в случае идеального газа, согласно (6.5), имеем

$$\frac{\partial p}{\partial V_T} = -\frac{nRT}{V^2}, \quad (6.8)$$

$$\frac{\partial p}{\partial T_V} = \frac{nR}{V}. \quad (6.9)$$

Переход ТМД-системы из одного состояния в другое состояние, отличающееся от исходного значением одной или нескольких переменных, называется процессом. В химической термодинамике преимущественно изучаются *квазистатические процессы*, которые определяются как бесконечно медленные процессы, состоящие из бесконечной последовательности равновесных состояний. Характерной особенностью квазистатических процессов является их *обратимость*, которая обусловлена тем, что, согласно определению, каждое промежуточное состояние ТМД-системы, будучи равновесным, безразлично к направлению процесса.

Рассмотрим, например, типичную ТМД-систему: газ, заключенный в цилиндр с подвижным поршнем. Если сила внешнего давления на поршень в точности равна силе давления газа в цилиндре, то никакого изменения состояния в газе не наблюдается. Если же внешнее давление, приложенное к поршню, будет на бесконечно малую величину превышать давление газа, то поршень будет бесконечно медленно вдвигаться в цилиндр. Напротив, если давление газа на бесконечно малую величину будет превосходить внешнее давление, то поршень будет выдвигаться из цилиндра.

Предположим, что давление газа в цилиндре поддерживается постоянным во все время поднятия поршня. Ясно, что сила, приложенная к поршню, равна произведению давления (p) на площадь поршня, а работа W , совершенная газом при поднятии поршня, равна этой силе, умноженной на высоту поднятия поршня или произведению давления на разность конечного (V_2) и начального (V_1) объемов, занимаемых газом:

$$W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V. \quad (6.10)$$

Если с изменением объема газа изменяется и давление, то при вычислении работы нужно использовать уравнение состояния.

Например, в случае идеального газа при его изотермическом расширении совершенная газом работа равна площади под кривой на pV -диаграмме между начальным V_1 и конечным V_2 значениями объема. Эта площадь с учетом связи $p = nRT/V$ определяется интегралом:

$$W = nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.11)$$

Квазистатические процессы в природе не встречаются – это только идеализация реальных, или нестатических, процессов, идущих с конечной скоростью и имеющих выделенное направление. Однако именно термодинамический анализ воображаемых процессов позволяет определить, что возможно и невозможно в реальном физическом мире.

Рассмотрим в этой связи важный класс квазистатических процессов – **циклические квазистатические процессы**. Первый циклический процесс был предложен Карно (1824) для анализа работы тепловых машин. Цикл Карно состоит из четырех этапов, по мере прохождения которых рабочее тело тепловой машины, например

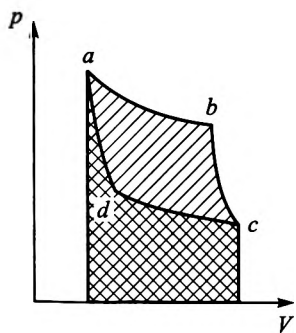


Рис. 6.3. Изображение цикла Карно с помощью pV -диаграммы:

ab – изотерма T_1 (расширение); bc – адиабатическое расширение; cd – изотерма T_2 (сжатие); da – адиабатическое сжатие

идеальный газ в цилиндре с поршнем, поглощает теплоту от горячего источника (нагревателя), совершает работу и возвращает теплоту холодному источнику (холодильнику). Обозначим на pV -диаграмме (рис. 6.3) начальное состояние газа точкой a , в которой газ имеет давление p_a и объем V_a . На первом этапе позволим газу расширяться при постоянной температуре вдоль изотермы T_1 (температура горячего источника) до точки b , где давление и объем равны соответственно p_b и V_b .

В точке b начинается следующий этап – **адиабатическое** расширение газа до точки c , в ходе которого температура газа падает до значения T_2 (температура холодного источника). Третий этап – это **изотермическое** сжатие от точки c до

точки d . В точке d начинается заключительный четвертый этап – адиабатическое сжатие от точки d до точки a .

В цикле Карно газ производит работу на этапах расширения, а на этапах сжатия совершается работа над газом. Поскольку работа численно равна площади под любой кривой, представляющей ход процесса на pV -диаграмме, то площадь под участками ab и bc представляет работу, выполненную рабочим телом тепловой машины в процессе его расширения. Эта площадь заштрихована на рис. 6.3 сплошными косыми линиями. В процессе сжатия вдоль пути cda , напротив, совершается работа над рабочим телом, численно равная площади под кривыми cd и da .

Ясно, что разность между полной работой, выполненной тепловой машиной, и полной работой, выполненной внешней средой над тепловой машиной, равна результирующей работе тепловой машины за полный цикл. Эта разность численно равна площади, ограниченной замкнутой кривой, состоящей из участков ab , bc , cd и da . Отношение результирующей работы к количеству теплоты, переданному в процессе изотермического расширения, называется коэффициентом полезного действия (КПД) цикла.

Очевидно, что чем дальше друг от друга расположены изотермы T_1 и T_2 , тем больше площадь, заключенная внутри замкнутой кривой, представляющей полный цикл. Другими словами, чем больше разность температур между нагревателем и холодильником, тем больше работы может быть получено на каждую единицу количества теплоты, поглощенной при высокой температуре. Как показал Карно (теорема Карно), КПД идеальной тепловой машины η определяется функцией только температур горячего и холодного источников теплоты:

$$\eta = 1 - f(T_1, T_2). \quad (6.12)$$

Явный вид функции $f(T_1, T_2)$ был найден после установления в середине XIX в. первого и второго законов термодинамики Р. Клаузиусом в Германии и Томсоном в Англии.

6.3. Внутренняя энергия и энтропия (первый и второй законы термодинамики)

Исследование любого процесса методами термодинамики, как было показано в предыдущем разделе, надо начинать с проведения границ. Границы должны отделить ТМД-систему от внешних ис-

точников работы и теплоты. Но что такое теплота и что такое работа в широком смысле этих терминов?

Ясное понимание сущности понятия «работа» было достигнуто в механике к началу XIX в., когда установили, что любую механическую систему можно охарактеризовать определенной кинетической энергией (K) и потенциальной энергией (Π), так что их сумма – полная энергия E – всегда будет сохраняться.

Рассмотрим, например, что происходит, когда некоторый груз (механическая система) медленно опускается вниз, поднимая другой груз с помощью каната и блока. В этом случае уменьшение полной энергии системы ΔE на уровне земли в момент остановки груза будет равно работе W , совершенной системой при поднятии другого груза:

$$\Delta E = \Delta(K) + \Delta(\Pi) = W. \quad (6.13)$$

Соотношение (6.13) означает только то, что изменение полной энергии численно равно величине работы, но оно не утверждает, что работа и энергия идентичны. Существо дела как раз и состоит в том, что работа не является энергией. Можно сказать, что система обладает определенной энергией, но работа не есть что-то, чем обладает система. Работа – это *способ взаимодействия*, с помощью которого система изменяет свою энергию.

Аналогичным образом в XIX в. усилиями Ю. Майера (1842), Дж. Джоуля (1843) и Г. Гельмгольца (1847) было изменено господствующее к тому времени в науке представление о теплоте как о чем-то содержащемся в системе (гипотеза флогистона). Оказалось, что теплота Q , как и работа W , представляет собой лишь способ передачи энергии и, следовательно, характеризуют процесс, а не состояние системы. Состояние же системы следует характеризовать полной энергией E , включив в нее внутреннюю энергию (U). Изменение полной энергии системы при переходе от одного состояния к другому тогда можно представить следующим образом:

$$\Delta E = \Delta(K) + \Delta(\Pi) + \Delta(U) = W + Q. \quad (6.14)$$

Применительно к ТМД-системам, в которых не предполагается изменение K и Π , уравнение (6.14) трансформируется в первый закон термодинамики (п. 1), установленный Клаузиусом (1850) и Томсоном (1851). Однако в ТМД-системах изменение внутренней энер-

гии должно быть согласовано с изменением еще одной функции состояния – *энтропией* (Клаузиус, 1865). Существование энтропии постулируется вторым законом термодинамики отдельно для квазистатических (п. 2) и нестатических процессов (п. 3).

1. Первый закон термодинамики. Это закон сохранения энергии применительно к ТМД-системам. Возможны несколько вариантов формулировки первого закона. Для химических приложений термодинамики удобна следующая формулировка: для любой **закрытой термодинамической системы** существует однозначная **функция состояния** $U = U(T, V, n)$, называемая **внутренней энергией**, такая, что ее приращение ΔU связано только с теплотой Q , сообщенной системе, и работой W , совершенной системой:

$$\Delta U = Q - W. \quad (6.15)$$

При записи уравнения (6.15) использована *термодинамическая система знаков*, согласно которой работа считается положительной, когда совершается системой, а теплота – когда она подводится к системе. Единицы измерения теплоты и работы совпадают с единицей измерения энергии:

$$[U] = [Q] = [W] = \text{Дж}.$$

Внутренняя энергия U вводится в термодинамику чисто феноменологическим путем как необходимое условие выполнения принципа сохранения энергии. Физический смысл U может быть раскрыт лишь с привлечением представлений об атомно-молекулярной структуре вещества: внутренняя энергия ТМД-системы представляет собой сумму кинетической энергии движения составляющих ее частиц (атомов, молекул, ионов), энергий движения внутримолекулярных и внутриатомных, а также потенциальной энергии межчастичного взаимодействия. Отметим, что кинетическая энергия движения всей системы, а также потенциальная энергия, связанная с положением ее во внешнем поле (например, гравитационное), не входят во внутреннюю энергию. С этой точки зрения простейшей ТМД-системой является идеальный газ, в котором отсутствует межчастичное взаимодействие, а кинетическая энергия движения зависит только от температуры. Поэтому в случае идеального газа U не зависит от объема и является лишь функцией температуры.

Величина работы W , входящая в (6.15), в общем случае определяется как алгебраическая сумма произведений действующих на ТМД-систему сил на соответствующий каждой силе путь. В химической термодинамике рассматриваются квазистатические процессы, в которых совершается только работа расширения ($p dV$), а другие виды работ (W') обычно отсутствуют. Первый закон в этом случае принимает следующий вид:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - \int_1^2 p dV, \quad (6.16)$$

где индексами 1 и 2 отмечены начальное и конечное состояния системы. Применительно к такой ТМД-системе, как 1 моль идеального газа, заключенного в цилиндр с подвижным поршнем, уравнение (6.16) допускает дальнейшую детализацию.

Так, для *изотермического квазистатического процесса* $\Delta U = 0$, поскольку внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и определяется только его температурой. Следовательно, в этом случае вся теплота Q_T , подведенная к системе, согласно (6.16), расходуется на работу расширения, которая, как мы установили в § 6.2 определяется выражением

$$Q_T = W = \int_1^2 p dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.17)$$

Для *изохорного квазистатического процесса* ($V = \text{const}$) вся теплота Q_V , подведенная к системе, идет на увеличение внутренней энергии, так как работа расширения ($p dV$) равна нулю: $\Delta U = Q_V$.

Для *изобарного квазистатического процесса* ($p = \text{const}$) вся теплота Q_p , подведенная к системе, идет как на увеличение внутренней энергии, так и на совершение работы расширения:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1). \quad (6.18)$$

При преобразовании выражения (6.18) к виду

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Q_p можно представить как разность в конечном и начальном состояниях новой функции состояния – *энтальпии* (H):

$$H = U + pV, \quad (6.19)$$

$$Q_p = (H_2 - H_1). \quad (6.20)$$

Энтальпия играет ту же роль в процессах при постоянном давлении, что и внутренняя энергия в процессах при постоянном объеме. Так, для нагревания газа при постоянном объеме имеем

$$Q_v \equiv \overline{C_v} \Delta T = \Delta U,$$

а для нагревания при постоянном давлении

$$Q_p = \overline{C_p} \Delta T = \Delta H.$$

Здесь $\overline{C_v}$ и $\overline{C_p}$ – средние значения теплоемкостей для температурного интервала ΔT при постоянном объеме и постоянном давлении соответственно.

В случае идеального газа при $\Delta T \rightarrow 0$ эти уравнения можно записать в дифференциальном виде:

$$dU = C_v dT, \quad (6.21)$$

$$dH = C_p dT. \quad (6.22)$$

Наконец, для *адиабатического процесса*, когда теплообмен системы с внешней средой отсутствует ($Q=0$), вся работа расширения совершается за счет убыли внутренней энергии системы:

$$W = \int_1^2 p dV = -\Delta U.$$

Таким образом, в адиабатическом процессе работа и изменение внутренней энергии равны, но имеют разные знаки.

Все перечисленные процессы изменения состояния идеального газа графически могут быть изображены на pV -диаграмме, как это показано на рис. 6.4. Если начальное состояние газа соответствует точке a на pV -диаграмме, то, нагревая газ при постоянном объеме, мы двигаемся вдоль изохоры в точку b на изотерме T_2 . Изотерму T_2 можно также достичь, нагревая газ при постоянном давлении, двигаясь вдоль изобары в точку c . При изменении состояния газа

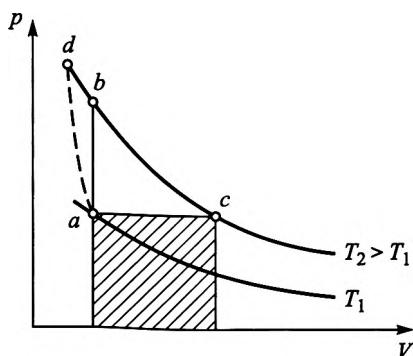


Рис. 6.4. Различные пути изменения состояния идеального газа pV -диаграммы:

ab — изохора; ac — изобара; bc — изотерма T_2 ; ad — адиабата

вдоль изобары газ совершает работу, количество которой равно заштрихованной площади под отрезком ac . Для выполнения этой работы необходимо подвести к газу большее, чем в случае изохоры, количество теплоты. Именно поэтому теплоемкость при постоянном давлении больше теплоемкости при постоянном объеме. Вдоль адиабатического пути ad теплообмен отсутствует, и вся энергия, необходимая для повышения температуры, обеспечивается за счет работы сжатия.

Важным свойством внутренней энергии как функции состояния является равенство нулю суммарного изменения $\Delta U_{\text{цикл}}$ в ходе циклического процесса, когда ТМД-система последовательно проходит ряд стадий (i) и возвращается в начальное состояние. В этом случае

$$\Delta U_{\text{цикл}} = \sum_i \Delta U_i = 0. \quad (6.23)$$

Например, в квазистатическом цикле Карно, рассмотренном в § 6.2, идеальный газ претерпевает следующую последовательность стадий (см. рис. 6.3):

- изотермического расширения при температуре T_1 ;
- адиабатического расширения с понижением температуры от T_1 до T_2 ;
- изотермического сжатия при T_2 ;
- адиабатического сжатия с повышением температуры от T_2 до T_1 .

На всех этих стадиях (кроме адиабатических процессов) над системой или самой системой совершается работа и подводится или отводится теплота. Записав для каждой стадии уравнение (6.15) и просуммировав их с учетом (6.23), получим

$$Q_1 - Q_2 = W, \quad (6.24)$$

где Q_1 – теплота, подведенная к системе при температуре T_1 ; Q_2 – теплота, отведенная от системы при температуре T_2 , и W – результирующая работа цикла Карно (алгебраическая сумма работ отдельных стадий).

КПД цикла Карно η , по определению равный отношению работы W к количеству подведенной теплоты Q_1 , в соответствии с (6.24) не может быть больше единицы:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (6.25)$$

Явный вид отношения Q_2/Q_1 как функции температур T_2 и T_1 можно установить лишь с помощью второго закона термодинамики.

2. Второй закон термодинамики для квазистатических процессов. Второй закон, как и первый, допускает несколько эквивалентных формулировок. В настоящее время преимущественно используется следующая формулировка.

Для любой закрытой термодинамической системы, участвующей в квазистатическом процессе, существует однозначная функция состояния $S = S(T, V, n)$, называемая энтропией, такая, что ее приращение ΔS при температуре T равно отношению сообщенной системе теплоты Q к температуре:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (6.26)$$

Понятие энтропии (Клаузиус, 1865) является более абстрактным, чем понятие внутренней энергии. Обсуждение физического смысла энтропии мы отложим до п. 3, в котором второй закон распространяется на нестатические процессы. Здесь будут рассмотрены основные приемы расчета энтропии конкретных квазистатических процессов.

Прежде всего отметим, что подстановка (6.26) в (6.16) приводит к следующему уравнению, объединяющему первый и второй законы термодинамики:

$$\Delta U = T \Delta S - \int p dV, \quad (6.27)$$

в котором как теплота, так и работа представлены произведениями интенсивных переменных (температура, давление) на приращения экстенсивных переменных (энтропия, объем).

Согласно уравнению (6.27), изменение энтропии ΔS в квазистатическом процессе можно найти, если известны ΔU и интеграл от $p dV$. В п. 1 было определено ΔU для квазистатических процессов нагревания и расширения 1 моль идеального газа при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Поэтому для всех этих процессов можно найти ΔS . Так, для изохорного процесса, согласно уравнению (6.21), при независимости теплоемкости от температуры, имеем

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} = \int_1^2 C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Для изобарного процесса, согласно уравнению (6.22), получим

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.28)$$

Наконец, в случае изотермического процесса

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{p}{T} dV,$$

поскольку для идеального газа $p = RT/V$, окончательно имеем

$$\Delta S = \int_1^2 R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.29)$$

Изменение энтропии как функции состояния в случае циклических квазистатических процессов, в которых ТМД-система последовательно проходит ряд состояний (i) и возвращается в исходное, должно равняться нулю:

$$\Delta S_{\text{цикл}} = \sum_i \Delta S_i = 0. \quad (6.30)$$

Вернемся в этой связи к тепловой машине Карно, рассмотренной в § 6.2. С помощью pV -диаграммы было установлено, что КПД машины Карно (6.12) определяется функцией температур горячего T_1 и холодного T_2 источников теплоты $f(T_1, T_2)$, но аналитический вид этой функции найти не удалось. Поскольку теп-

лота Q_1 , полученная от горячего источника, и теплота Q_2 , переданная холодному источнику, переносятся только на изотермических стадиях цикла согласно уравнению (6.30), имеем

$$\Delta S_{\text{Карно}} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0, \quad (6.31)$$

что приводит к следующей связи между Q_1 и Q_2 :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.32)$$

В то же время, как было установлено в п. 1, согласно первому закону термодинамики, полезная работа цикла W равна:

$$W = Q_1 - Q_2. \quad (6.33)$$

Подстановка (6.32) в (6.33) приводит к следующим выражениям для КПД цикла Карно и функции Карно:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (6.34)$$

$$f(T_1, T_2) = \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.35)$$

Таким образом, лишь совместное использование первого и второго законов термодинамики позволяет полностью решить важную техническую задачу – установление предельной эффективности тепловой машины Карно. Главенствующая роль при этом принадлежит второму закону, который существенно ограничивает число допустимых по первому закону процессов, только такими, для которых соблюдается объединенное уравнение (6.27). Значение второго закона еще более возрастает при переходе к рассмотрению нестатических процессов.

3. Второй закон термодинамики для нестатических процессов. В пп. 1 и 2 приложения первого и второго законов термодинамики ограничивались рамками закрытых ТМД-систем, принимающих участие в квазистатических процессах. Как уже отмечалось в § 6.2, квазистатический процесс – это бесконечно

медленная смена равновесных состояний системы. Направление квазистатического процесса возникает при создании бесконечно малого нарушения равновесия между системой и источниками работы и теплоты, находящимися во внешней среде. По образному выражению И. Кричевского, «квазистатический процесс не идет, его ведут».

В отличие от квазистатических процессов все реальные, или *нестатические, процессы* (иногда в литературе употребляют термин *астатические процессы*) протекают самопроизвольно при конечной разности интенсивных переменных между системой и средой. Так, температура системы в нестатических процессах отличается на конечную величину от температуры источника теплоты, а направление теплообмена зависит от знака разности этих температур. Точно так же давление в системе в реальных процессах отличается на конечную величину от внешнего давления, и направление процесса (сжатие или расширение) зависит от знака разности этих величин.

Таким образом, все реальные процессы в термодинамике являются направленными процессами и без возникновения конечных изменений во внешней среде в обратном направлении не пойдут. В этом смысле нестатические процессы иногда называют *необратимыми процессами*.

Применительно к нестатическим процессам остается в силе формулировка первого закона, а второй закон термодинамики утверждает: **полная энтропия в нестатических процессах всегда увеличивается на сумму ΔS изменений энтропии закрытой системы $\Delta S_{\text{сист}}$ и внешней среды $\Delta S_{\text{среда}}$:**

$$\Delta S = (\Delta S_{\text{среда}} + \Delta S_{\text{сист}}) > 0. \quad (6.36)$$

Уравнение (6.36) несмотря на то, что определяет только знак изменения полной энтропии ΔS , является формулировкой одного из наиболее важных законов природы, указывающего направление нестатических процессов. Процесс не может идти самопроизвольно в том направлении, в каком происходит уменьшение полной энтропии всех участников процесса.

Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменение в ходе нестатического процесса можно найти, зная начальное и конечное состояния системы и внешней среды. Однако ΔS в

этом случае не будет равно отношению (6.26), а всегда будет соблюдаться неравенство: $\Delta S > Q/T$ (неравенство Клаузиуса).

Рассмотрим, например, нестатический процесс изохорного нагрева 1 моль идеального газа от начальной температуры T_1 до температуры T_2 путем его непосредственного контакта с внешней средой, имеющей температуру T_2 . В этом случае к газу будет подведено от внешней среды следующее количество теплоты:

$$Q = C_V(T_2 - T_1), \quad (6.37)$$

что приведет к уменьшению энтропии внешней среды на величину

$$\Delta S_{\text{среда}} = -\frac{Q}{T_2}. \quad (6.38)$$

В свою очередь изменение энтропии газа $\Delta S_{\text{сист}}$, согласно (6.28), составит

$$\Delta S_{\text{сист}} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.39)$$

Изменение полной энтропии с учетом (6.37) найдется как сумма (6.38) и (6.39):

$$\Delta S_{\text{сист}} + \Delta S_{\text{среда}} = C_V \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_2} \right). \quad (6.40)$$

Выражение в скобках всегда положительно, поэтому процесс нагрева газа путем прямого контакта со средой, имеющей более высокую температуру, протекает самопроизвольно.

Для важного частного случая – изолированной ТМД-системы, в которой отсутствует какой-либо обмен с внешней средой ($Q = W = 0$), – второй закон для нестатических процессов (6.36) содержит только одно слагаемое:

$$\Delta S_{\text{сист}} > 0. \quad (6.41)$$

В таком виде второй закон помимо суждения о направлении процесса позволяет вывести условие равновесия: **в изолированной системе энтропия возрастает до тех пор, пока не примет**

максимально возможное значение; достигнутое при этом состояние есть состояние термодинамического равновесия.

Выражение (6.41) должно соблюдаться и в случае, когда внутри изолированной системы выделено несколько подсистем. Например, если предположить, что изолированная система разделена на две подсистемы (1 и 2), то выполняется не только неравенство

$$\Delta S_{\text{сист}}^1 + \Delta S_{\text{сист}}^2 > 0, \quad (6.42)$$

но и неравенство

$$\Delta S_{\text{сист}}^1 > 0, \quad \Delta S_{\text{сист}}^2 > 0. \quad (6.43)$$

В качестве примера нестатического процесса, протекающего в изолированной системе, рассмотрим процесс смешения двух различных идеальных газов (А и В), имеющих одинаковые температуру и давление. Пусть перед смешением каждый газ содержится в отдельных емкостях с объемами V_A и V_B , разделенных друг от друга непроницаемой перегородкой. При удалении перегородки каждому газу становится доступен весь объем $V = V_A + V_B$, вследствие чего и происходит перемешивание газов. В предположении, что каждый газ в процессе перемешивания ведет себя независимо от другого, изменения их энтропий, согласно (6.29), составят

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V}{V_A};$$

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V}{V_B}.$$

Поскольку для идеального газа объемная доля совпадает с молярной долей X , то входящие в эти уравнения логарифмы обратных объемных долей можно выразить как $(-\ln X)$. Просуммировав изменения энтропий отдельных газов, найдем изменение энтропии ΔS_{mix} (от англ. *mixing* – смешение) в процессе их смешения:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B), \quad (6.44)$$

или, в пересчете на 1 моль смеси газов,

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (6.45)$$

Таким образом, процесс смешения двух различных газов является самопроизвольным ($\Delta S_{\text{mix}} > 0$), так как молярная доля всегда меньше единицы.

Итак, согласно второму закону (6.36), нестатический процесс может протекать самопроизвольно только в случае возрастания полной энтропии всех участников процесса. Однако в термодинамике этот важный, всегда подтверждающийся на практике вывод появляется на чисто феноменологической основе без привлечения атомно-молекулярных представлений о микроструктуре твердых тел, жидкостей и газов.

Первым, кто нашел правильную структурную интерпретацию второго закона, был Л. Больцман (1877). Он ввел в термодинамику молекулярно-кинетические представления, приписав каждому состоянию системы «термодинамическую вероятность», связав ее с распределением частиц, составляющих вещество, по доступному им в данном состоянии объему или по доступной им энергии. При таком подходе возрастание энтропии в нестатическом процессе соответствует переходу системы из одного состояния в другое, термодинамическая вероятность которого больше.

Идеи Больцмана в 1900 г. М. Планк обобщил в виде соотношения между энтропией и термодинамической вероятностью W :

$$S = k \ln W, \quad (6.46)$$

где k – постоянная Больцмана, имеющая размерность энтропии (Дж/К).

Разработка методов расчета W является предметом исследования в *статистической механике* – разделе физики, в котором тепловые явления изучаются с атомно-молекулярных позиций.

В качестве примера, иллюстрирующего справедливость уравнения (6.46), рассмотрим процесс самопроизвольного расширения 1 моль идеального газа (число частиц равно постоянной Авогадро – $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹) от объема V_1 до объема V_2 . Согласно (6.29), ΔS в этом случае определяется выражением

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

В то же время, согласно (6.46),

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}, \quad (6.47)$$

где (W_2/W_1) является отношением вероятностей пребывания всех молекул либо в объеме V_2 , либо в объеме V_1 . Как доказывается в статистической механике,

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}. \quad (6.48)$$

Подстановка (6.48) в (6.47) с учетом $kN_A = R$ дает в результате совпадающее с (6.29) значение ΔS для процесса расширения идеального газа.

6.4. Третий закон термодинамики (расчет абсолютной энтропии вещества)

Согласно первому (6.15) и второму (6.26) законам термодинамики, внутренняя энергия U и энтропия S определены с точностью до постоянной, поскольку по экспериментальным данным можно найти только разность этих величин в конечном и начальном состояниях. В большинстве термодинамических расчетов достаточно оперировать именно разностями ΔU и ΔS , однако при попытке найти U или S отдельно взятого состояния ТМД-системы нужно явным образом учитывать энергетическую U_0 или энтропийную S_0 постоянные.

Например, для энтропии системы в состоянии с температурой T при постоянстве p , согласно (6.28), имеем

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p dT}{T}, \quad (6.49)$$

где S_0 – энтропия системы в произвольно выбранном эталонном состоянии с температурой T_0 .

Ни первый, ни второй законы не дают оснований для выбора начала отсчета энтропии. Однако выполненные в начале XX в. широкие экспериментальные исследования поведения реальных веществ при низких температурах позволили сформулировать третий закон термодинамики. Сначала (1906) он появился в форме так называемой тепловой теоремы В. Нернста (изменение энтропии в любом квазистатическом процессе вблизи абсолютного нуля температуры стремится к нулю), а в 1910 г. сформулирован М. Планком в виде закона: **энтропия простых веществ и соединений, находящихся в идеальном кристаллическом состоянии, стремится к нулю по мере приближения температуры к абсолютному нулю:**

$$\lim S|_{T \rightarrow 0} = 0. \quad (6.50)$$

Таким образом, согласно (6.50), можно принять, что $S_0 = 0$, если в качестве эталонного состояния системы выбран абсолютный нуль температуры. Касаясь области температур, близких к абсолютному нулю, отметим, что в последние годы она ознаменовалась крупными научными открытиями. Так, физики США экспериментально установили пятое агрегатное состояние вещества из атомов Rb – атомный конденсат Бозе – Эйнштейна при $T = 2 \cdot 10^{-9}$ К; работа в 2001 г. была отмечена Нобелевской премией. В 2003 г. австрийскими физиками в этой же области температур на основе атомов Li открыт молекулярный конденсат. Эти агрегатные образования представляют собой особые квантовые состояния материи. До этих открытий науке были известны лишь четыре вида агрегатного состояния: твердое, жидкость, газ и плазма.

Задача вычисления абсолютной энтропии простого вещества или соединения при температуре T сводится к интегрированию уравнения (6.49) при известной зависимости $C_p(T)$ во всем интервале температур от близких к нулю до T . Определение этой зависимости является предметом экспериментального исследования, поэтому обычно $C_p(T)$ представлена в табличной форме.

Если исследуемое вещество при температуре T является газом, то необходимо учесть изменение энтропии при фазовых превращениях (плавлении, испарении и др.):

$$S(T) = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\text{тв}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{исп}}} \frac{C_p^{\text{ж}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p^{\text{газ}}}{T} dT, \quad (6.51)$$



Рис. 6.5. Типичная зависимость C_p/T от T для индивидуального химического соединения, претерпевающего два фазовых перехода в диапазоне температур от 0 до $T_{\text{кон}}$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ — тепловые эффекты плавления и испарения; $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ — температуры плавления и кипения соответственно.

Типичный вид зависимости C_p/T , охватывающей твердую, жидкую и газовую фазы, показан на рис. 6.5, а соответствующие этой зависимости значения энтропии различных фаз — на рис. 6.6.

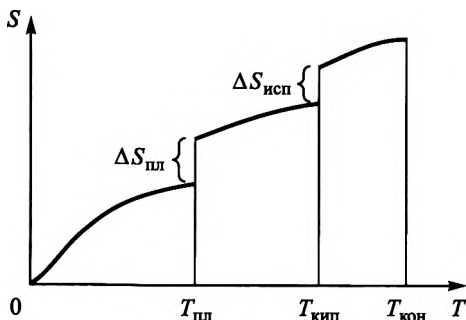


Рис. 6.6. Изменение энтропии при нагревании индивидуального химического соединения с зависимостью $C_p/T = f(T)$, представленной на рис. 6.5

Абсолютная энтропия простого вещества или соединения, рассчитанная по (6.51) при давлении $p = 1 \text{ бар} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T = 298,15 \text{ К}$, называется *стандартной энтропией* и обозначается как S_{298}° . Значения S_{298}° известны для всех простых веществ и большого числа химических соединений (см., например, табл. П.5), размерность ее $[\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$.

Задачи для самостоятельного решения

6.1. В шкале температур Фаренгейта ($^\circ\text{F}$) начало отсчета температур сдвинуто на 32 градуса ниже точки замерзания воды, а весь интервал температур от точки замерзания до точки кипения воды составляет 180 градусов. Найдите, сколько $^\circ\text{F}$ соответствуют температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$?

6.2. 1 моль идеального газа, взятого при 298 К и $100 \cdot 10^5$ Па, расширяется обратимо и изотермически до $5 \cdot 10^5$ Па. Найдите работу расширения W , поглощенную теплоту Q , ΔU и ΔH .

6.3. Определите энтропию 1 моль водорода при давлении $10 \cdot 10^5$ Па и стандартной температуре.

Указание: используйте приближение идеального газа в преобразованной форме уравнения (6.29):

$$S = S_{298}^{\circ} + R \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

6.4. Рассчитайте абсолютную энтропию 1 моль моноклинной серы при 500 К, если известны $T_{\text{пл}} = 392,2$ К, $\Delta_{\text{пл}}H = 1,23$ кДж/моль, теплоемкость твердой фазы $C_{\text{рТВ}} = 23,64$ Дж/моль \cdot К, теплоемкость жидкой фазы $C_{\text{рж}} = 36,24$ Дж/моль \cdot К.

Указание: выделите четыре вклада в абсолютную энтропию: 1) S_{298}° ; 2) нагрев твердой фазы от 298 до 392,2 К; 3) $\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$; 4) нагрев жидкой фазы от 392,2 до 500 К.

Глава 7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Рассмотренные в гл. 6 законы термодинамики представляют собой «жесткое неизменяемое ядро» этой науки, на основе которого развиваются ее приложения к конкретным процессам. Однако в ряде случаев, например в химической термодинамике, удобно использовать не внутреннюю энергию U и энтропию S , а пропорциональные им величины – *термодинамические потенциалы*, такие как энтальпия H и энергия Гиббса G (§ 7.1). Для систем, содержащих несколько компонентов и несколько фаз, определяющие уравнения для термодинамических потенциалов необходимо дополнить слагаемыми, содержащими *химические потенциалы* (§ 7.2). Различные способы вычисления химических потенциалов и проблема выбора стандартных состояний рассмотрены в § 7.3.

7.1. Фундаментальное уравнение и термодинамические потенциалы

Выведенное ранее в § 6.3 уравнение (6.27), объединяющее первый и второй законы термодинамики, может быть представлено в виде

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V. \quad (7.1)$$

Это уравнение носит название *фундаментального уравнения термодинамики*, так как с его помощью определяются наиболее полезные в приложениях функции состояния – термодинамические потенциалы, представляющие собой некоторые линейные комбинации внутренней энергии и энтропии.

Необходимость перехода к термодинамическим потенциалам, отличным от внутренней энергии, возникает в связи с тем, что в уравнении (7.1) в качестве независимых переменных фигурируют

экстенсивные переменные S и V , которые трудно измерять и контролировать. Поэтому возникает задача преобразования фундаментального уравнения путем введения в его левую часть новой функции состояния с одновременным переходом в правой его части к другим независимым переменным. В качестве новых переменных удобно выбрать интенсивные переменные T и p .

Такого рода преобразование с точки зрения математики вполне возможно и основано на линейном представлении дифференциала произведения двух переменных:

$$d(xy) = x dy + y dx,$$

или в разностях:

$$\Delta(xy) = x \Delta y + y \Delta x.$$

Например, для $\Delta(pV)$ с учетом последнего соотношения имеем

$$\Delta(pV) = p \Delta V + V \Delta p. \quad (7.2)$$

При сложении (7.2) и (7.1) получим следующее выражение:

$$\Delta(U + pV) = T \Delta S + V \Delta p. \quad (7.3)$$

Здесь $H = (U + pV)$ – уже знакомая нам по гл. 6 функция состояния – энтальпия. При постоянном давлении ΔH характеризует теплоту, подведенную или отведенную от закрытой системы (см. § 6.3).

В свою очередь, вычитая из (7.3) $\Delta(TS)$, получим новую функцию состояния – *энергию Гиббса* $G = H - TS$, приращение которой имеет вид

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = -S \Delta T + V \Delta p, \quad (7.4)$$

а для изобарно-изотермических условий ($T, p = \text{const}$) получим

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T = \Delta H - T \Delta S. \quad (7.5)$$

Наконец, еще один вариант образования термодинамического потенциала соответствует вычитанию $\Delta(TS)$ из уравнения (7.1):

$$\Delta F = \Delta(U - TS) = -S \Delta T - p \Delta V,$$

аналогично предыдущему примеру для изохорно-изотермических условий ($V, T = \text{const}$) имеем

$$\Delta F = \Delta(U - TS) = \Delta U - T\Delta S. \quad (7.6)$$

Функция состояния $F = (U - TS)$ называется *энергией Гельмгольца*.

Все четыре рассмотренных выше термодинамических потенциала – $U(S, V)$, $H(S, p)$, $G(T, p)$ и $F(T, V)$ – называются также *характеристическими функциями*, так как их производные по независимым переменным (табл. 7.1) позволяют находить все остальные переменные состояния. Например, зная G как функцию T и p , можно найти объем системы через первую производную от G по p при постоянной T и энтропию системы как первую производную от G по T при постоянном p .

Таблица 7.1

**Выражение переменных состояния
через производные термодинамических потенциалов**

Потенциалы	Переменные состояния			
	p	V	T	S
$U(S, V)$	$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	–	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$	–
$H(S, p)$	–	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$	–
$G(T, p)$	–	$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	–	$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$
$F(T, V)$	$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	–	–	$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

Производные, представленные в табл. 7.1, часто используются при выводе различного рода соотношений между термодинамическими величинами. Так, подстановка $S = -(\partial G / \partial T)_p$ и $S = -(\partial F / \partial T)_V$ в уравнения (7.5) и (7.6), соответственно, приводит к *уравнениям Гиббса – Гельмгольца*:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad (7.7)$$

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v.$$

Эти уравнения позволяют найти изменения энергии Гиббса или Гельмгольца, если известны изменения ΔH и ΔU соответственно как функции от температуры.

Еще одним общим свойством термодинамических потенциалов является достижение всеми ими минимальных значений в состоянии равновесия, но каждого при постоянстве своих независимых переменных. «Привязку» независимых переменных к потенциалам легко установить по мнемоническому правилу, представленному на рис. 7.1.

Экспериментальные исследования в химии проводят в контролируемых по T и p условиях. Поэтому в химической термодинами-

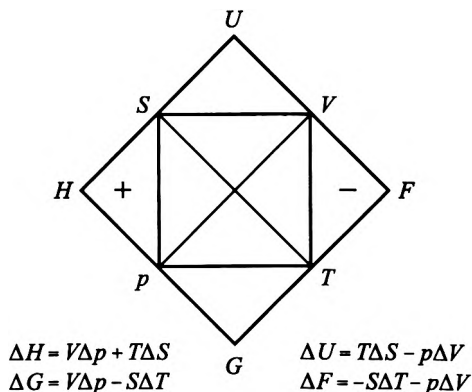


Рис. 7.1. Диаграмма взаимосвязи термодинамических потенциалов U, F, G, H с независимыми переменными S, V, T и p :

вершины внутреннего квадрата помечены символами независимых переменных, вершины внешнего квадрата – символами термодинамических потенциалов. Вершины треугольников USV , FVT , GTr и HpS перечисляют потенциалы и соответствующие им независимые переменные. Сопряженные пары независимых переменных находятся на разных концах диагоналей внутреннего квадрата. Знаки «+» и «-» соответствуют знакам приращения независимых переменных

ке часто используют энтальпию H и энергию Гиббса G , а в случае контроля T и V – внутреннюю энергию U и энергию Гельмгольца F . При помощи H и U находят тепловые эффекты химических превращений (см. гл. 8), а с помощью G и F – константы химического равновесия (см. гл. 9).

В случае систем с переменным количеством веществ все термодинамические потенциалы будут включать помимо своих стандартных переменных еще две – интенсивную переменную, называемую химическим потенциалом, и экстенсивную – количество вещества (n , моль, § 7.2). При посредстве химических потенциалов находят условия фазового и химического равновесия, использующиеся в гл. 9 и 12–13.

7.2. Термодинамические потенциалы для систем с переменным количеством вещества

До сих пор мы рассматривали термодинамические системы, которые можно было характеризовать постоянным количеством вещества n . Однако в химии преобладают многокомпонентные системы, составленные из нескольких индивидуальных веществ (i) – компонентов, количество вещества каждого из которых n_i в *закрытых* системах может изменяться, либо вследствие *химической реакции*, либо – *перераспределения компонентов между различными подсистемами*.

Внутренняя энергия систем с переменным количеством вещества может изменяться не только за счет теплообмена и работы, но и за счет изменения числа молей отдельных компонентов. Гиббс предложил (1878) следующую модификацию фундаментального уравнения (7.1), учитывающую изменение числа молей:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \mu_1 \Delta n_1 + \mu_2 \Delta n_2 + \dots + \mu_i \Delta n_i. \quad (7.8)$$

Уравнение (7.8) называют *фундаментальным уравнением Гиббса*, а входящие в него величины μ_i – химическими потенциалами. Подобно p и T химические потенциалы являются интенсивными переменными, которые определяются как частные производные от внутренней энергии по соответствующим экстенсивным переменным:

$$\mu_i = \lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}. \quad (7.9)$$

Здесь нижний индекс $n_{j \neq i}$ означает постоянство числа молей всех компонентов кроме компонента с индексом i .

Поскольку при переходе от внутренней энергии $U(S, V)$ к другим потенциалам – $H(S, p)$, $G(T, p)$ и $F(V, p)$ по методу § 7.1 слагаемые, содержащие μ_i , не изменяются, то соблюдаются следующие равенства:

$$(\mu_i)_{S, V} = (\mu_i)_{S, p} = (\mu_i)_{T, p} = (\mu_i)_{V, p}. \quad (7.10)$$

Особую роль в химической термодинамике, как уже отмечалось выше, играет энергия Гиббса G , так как постоянство T и p – обычные условия проведения химических процессов. В системах с переменным числом молей изменение энергии Гиббса имеет вид

$$\Delta G = -S \Delta T + V \Delta p + \sum_i \mu_i \Delta n_i. \quad (7.11)$$

При постоянных T и p из уравнения (7.11) следует

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta n_i. \quad (7.12)$$

Рассмотрим, например, закрытую систему, состоящую из двух подсистем α и β , между которыми может происходить перераспределение компонентов так, что если какое-то количество i -го компонента ушло из подсистемы α , то точно такое же количество этого компонента появится в подсистеме β :

$$-\Delta n_i^\alpha = \Delta n_i^\beta = \Delta n_i.$$

Тогда изменение энергии Гиббса системы в целом составит

$$\Delta G = \Delta G^\alpha + \Delta G^\beta, \quad (7.13)$$

$$\Delta G^\alpha = - \sum_i \mu_i^\alpha \Delta n_i, \quad (7.14)$$

$$\Delta G^{\beta} = \sum_i \mu_i^{\beta} \Delta n_i. \quad (7.15)$$

В условиях термодинамического равновесия, когда энергия Гиббса достигает минимального значения ($\Delta G = 0$), должны выполняться следующие соотношения:

$$\sum_i \mu_i^{\beta} \Delta n_i - \sum_i \mu_i^{\alpha} \Delta n_i = 0, \quad (7.16)$$

или, в покомпонентной записи,

$$(\mu_1^{\beta} - \mu_1^{\alpha}) \Delta n_1 + (\mu_2^{\beta} - \mu_2^{\alpha}) \Delta n_2 + \dots + (\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) \Delta n_i = 0. \quad (7.17)$$

Поэтому условие равновесного распределения компонентов $\Delta G = 0$ трансформируется в систему равенств (уравнений равновесия)

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta}, \quad \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta}, \quad \dots, \quad \mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}. \quad (7.18)$$

В соответствии с (7.18) *равновесию закрытой системы, состоящей из двух открытых подсистем, доступных каждому компоненту, соответствует равенство химических потенциалов каждого из компонентов в каждой из подсистем.* В равенствах (7.18), как мы увидим в ч. III, в неявном виде заключена вся термодинамика фазовых равновесий в системах типа жидкость – пар, жидкость – газ.

Другой типичный пример использования химических потенциалов – вывод условий равновесия в химических превращениях. В этом случае, как и в случае фазовых равновесий, изменения Δn_i не являются независимыми, а взаимосвязаны. Действительно, рассмотрим стехиометрическое уравнение реакции общего вида

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (7.19)$$

где A_i – химическая формула i -го вещества; ν_i – его стехиометрический коэффициент, *положительный для продуктов реакции и отрицательный для исходных веществ.*

Изменение количества Δn_k вещества A_k , согласно (7.19), всегда происходит пропорционально его стехиометрическому коэффициенту ν_k . Поэтому изменения количеств любых двух веществ A_k и A_i оказываются связанными между собой:

$$\Delta n_i = \frac{\Delta n_k v_i}{v_k}.$$

Это соотношение можно переписать следующим образом:

$$\frac{\Delta n_i}{v_i} = \frac{\Delta n_k}{v_k}.$$

Поэтому удобно ввести в рассмотрение «химическую переменную» ξ (ее иногда называют *глубиной протекания реакции*), через изменение которой можно выразить любое Δn_i :

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_i}{v_i}. \quad (7.20)$$

В то же время для изменения энергии Гиббса в реакции (7.19), проводимой при постоянных T и p , имеем

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta n_i. \quad (7.21)$$

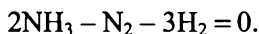
С учетом (7.20) получим

$$\sum_i (\mu_i v_i) \Delta \xi = 0,$$

так как $\Delta \xi \neq 0$, то в окончательном виде *условие химического равновесия* определяется соотношением

$$\sum_i \mu_i v_i = 0. \quad (7.22)$$

Рассмотрим, например, реакцию синтеза аммиака, представленную в форме (7.19):



Условие (7.22) в этом случае выглядит следующим образом:

$$2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} = 0.$$

Таким образом, если нам известны химические потенциалы компонентов как функции состава, температуры и давления, то с использованием условий равновесия (7.18) и (7.22) можно определить такие важные для химии величины, как константы фазового и химического равновесий. Кроме того, само существование условия

равновесия позволяет ответить на важный вопрос о числе термодинамических степеней свободы, которыми обладают многофазные многокомпонентные термодинамические системы.

Под *числом степеней свободы (вариантность)* понимают число независимых переменных, которые должны быть фиксированы для задания состояния системы. Для однофазной однокомпонентной системы число степеней свободы, как было установлено в гл. 6, равно 2 (давление, температура).

В общем случае многофазных многокомпонентных систем в *отсутствие химических реакций* между компонентами K число степеней свободы C можно установить, исходя из числа фаз Φ , числа компонентов K и числа уравнений равновесия (7.18). Действительно, для задания состояния такой системы необходимо фиксировать количество компонентов во всех фазах, а также температуру и давление. Количество компонентов можно характеризовать концентрациями, необходимое число которых в каждой фазе на единицу меньше числа компонентов, так как сумма всех концентраций фазы нормирована на единицу.

Таким образом, общее число независимых концентраций, например, молярных долей, во всех фазах системы будет равно $(K-1)\Phi$, а с учетом температуры и давления общее число независимых переменных составит

$$C = (K-1)\Phi + 2. \quad (7.23)$$

Однако концентрации, температура и давление связаны между собой дополнительными условиями вида (7.18). Эти условия могут быть составлены для каждой пары фаз. Всего таких пар будет $\Phi - 1$, а полное число условий (7.18) будет равно $(\Phi - 1)K$. Вычитая это число из выражения (7.23), получим число степеней свободы рассматриваемой системы:

$$C = (K-1)\Phi + 2 - (\Phi - 1)K,$$

или в окончательном виде

$$C = K + 2 - \Phi. \quad (7.24)$$

Выражение (7.24) называется *правилом фаз Гиббса*. Из правила фаз следует, что равновесная термодинамическая система, содержащая K компонентов, не может состоять из более чем $K + 2$ фаз. Например, если $K = 1$ (чистое вещество), то максимальное число

равновесных фаз не превосходит трех (жидкость–пар–твердое). Если $K = 2$, то число фаз в системе может достигать четырех.

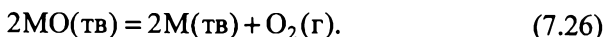
На основании правила фаз равновесные системы можно различать по числу присущих им степеней свободы, начиная с невариантных ($C = 0$; $\Phi = K + 2$), моновариантных ($C = 1$; $\Phi = K + 1$), дивариантных ($C = 2$; $\Phi = K$) и т. д.

Если в многофазной многокомпонентной системе протекает R независимых химических реакций, то с учетом R условий типа (7.22) число степеней свободы системы уменьшится на R :

$$C = K + 2 - \Phi - R, \quad (7.25)$$

где $(K - R)$ – число независимых компонентов.

Рассмотрим, например, систему оксид металла–металл–кислород, в которой протекает реакция



В этой системе имеются две твердые фазы (MO , M) и газовая фаза, т. е. $\Phi = 3$, три компонента – MO , M , O_2 , число химических реакций $R = 1$. Следовательно, согласно (7.25), число степеней свободы составит

$$C = (3 + 2) - 3 - 1 = 1. \quad (7.27)$$

Таким образом, рассматриваемая система является моновариантной. За степень свободы можно принять либо температуру, либо давление кислорода.

7.3. Химический потенциал как молярная энергия Гиббса

Изменение энергии Гиббса закрытой системы при постоянных T и p , согласно уравнению (7.12) [см. § 7.2], можно представить как сумму отдельных для каждого компонента составляющих:

$$\Delta G = \mu_1 \Delta n_1 + \mu_2 \Delta n_2 + \dots + \mu_i \Delta n_i. \quad (7.28)$$

В случае однокомпонентной системы уравнение (7.28) позволяет определить химический потенциал компонента A как отношение G к n , т. е. отождествить его со значением энергии Гиббса 1 моль чистого вещества:

$$G_M = \mu_A = f(p, T), \quad (7.29)$$

для стандартного состояния – $G_M^\circ(A, T, p^\circ) = \mu^\circ(A, T, p^\circ)$.

Химический потенциал чистого вещества при постоянной T и для давления p можно найти интегрированием (7.4) от некоторого стандартного давления p° до p :

$$G_M(T, p) = G_M^\circ(T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_M dp,$$

или с учетом (7.29):

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_M dp, \quad (7.30)$$

где G_M° и μ° – значение G_M и μ при стандартном давлении соответственно.

В случае идеального газа А ($V_M = RT/p$) получим

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (7.31)$$

Для смесей идеальных газов, каждый компонент которой характеризуется парциальным давлением, $p_i = n_i RT/V$. Химический потенциал компонента, согласно (7.31), будет равен:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}. \quad (7.32)$$

В случае реальных газов для расчета интеграла в (7.30) уже нельзя использовать уравнение $V_M = RT/p$ и необходимо обратиться к более сложным уравнениям состояния. Однако можно сохранить общий вид уравнений (7.31) и (7.32), если вместо давления использовать «исправленное давление» – *фугитивность* f , которая связана с давлением коэффициентом фугитивности ϕ :

$$f = \phi p \text{ и } f_i = \phi_i p_i. \quad (7.33)$$

Например, химический потенциал i -го компонента в смеси реальных газов запишется следующим образом:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ}. \quad (7.34)$$

Здесь $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ по-прежнему относится к идеальному газовому состоянию, взятому при стандартном давлении p° .

При таком подходе в высшей степени облегчается вывод термодинамических соотношений для реальных газов, но при численных расчетах необходимо для каждого компонента иметь зависимость $\phi_i(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i)$. Для нахождения этой зависимости как раз и используются уравнения состояния реальных газов.

Выражение химического потенциала i -го компонента (7.32) идеальной газовой смеси через парциальное давление p_i можно заменить на его выражение через молярную концентрацию $C_i = n_i/V$ или через молярную долю $X_i = p_i/p$. Например, во втором случае имеем

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln X_i. \quad (7.35)$$

Если ввести сокращение

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ}, \quad (7.36)$$

то (7.35) будет иметь следующий вид:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln X_i. \quad (7.37)$$

Таким образом, при записи химических потенциалов через молярные доли их стандартные значения (μ_i^*) зависят от полного давления p .

Уравнение (7.37) применимо не только к идеальным газовым смесям, но и к идеальным жидким растворам. Для описания реальных растворов по аналогии с фугитивностью вводится понятие *активности* a_i как эффективной концентрации и коэффициента активности γ_i :

$$a_i = \gamma_i X_i. \quad (7.38)$$

С помощью активности химический потенциал i -го компонента в реальном жидком растворе запишется в виде

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i. \quad (7.39)$$

Если все компоненты раствора рассматриваются как равноправные без разделения на растворенные вещества и растворитель, то $\mu_i^*(T, p)$ представляют собой химические потенциалы чистых жидкостей при $a_i = 1$. Активность и коэффициенты активности можно ввести и в том случае, если химический потенциал выражен через молярную (C_i) или моляльную ($C_{m,i}$) концентрации: $a_i = \gamma_{C,i} C_i$ и $a_i = \gamma_{m,i} C_{m,i}$, где a_i – соответствующая активность компонента i , при этом вводятся соответствующие значения стандартной величины μ^* .

Во всех рассмотренных случаях химический потенциал удастся определить с точностью до его значения в состоянии, принятом за стандартное. В настоящее время выбор стандартных состояний унифицирован для многих типовых ситуаций. Так, ИЮПАК дает следующие рекомендации:

- 1) температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы;
- 2) давление над веществом или давление газообразного вещества в стандартном состоянии (p°) равно 1 бар = 10^5 Па;
- 3) для газообразных веществ в качестве стандартного состояния выбирают их состояние в виде идеального газа;
- 4) для жидких и твердых веществ берут реальные состояния (обычно наиболее стабильную модификацию вещества) при $p^\circ = 1$ бар и температуре T .

Термодинамические величины, характеризующие вещество в стандартном состоянии, принято называть стандартными и для их обозначения используют верхний индекс «о» или «*». Например, $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ в (7.32) – это стандартный химический потенциал i -го компонента в смеси газов. Если стандартная величина вычислена при определенной температуре T° , то говорят, что вещество в стандартном состоянии при температуре T° находится в стандартных условиях. Обычно в качестве T° принимают температуру 298,15 К. Ранее, в § 6.4, мы уже встречались со стандартной энтропией при этой температуре – S_{298}° .

При термодинамическом анализе химических превращений удобно оперировать такими специально определенными стандартными величинами для реакции, как изменение энтальпии $\Delta_r H_{298}^\circ$ и изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^\circ$ (индекс r от англ. *reaction*). Эти понятия подробно рассмотрены в гл. 8 и 9.

Задачи для самостоятельного решения

7.1. Уравнение Гиббса – Гельмгольца часто используется в виде следующего соотношения:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p = \frac{\Delta H}{T^2}. \quad (*)$$

Установите равносильность (*) и уравнения (7.7).

Указание: продифференцируйте левую часть (*) по T как сложную функцию:

$$p(T) = \Delta G(T) \frac{1}{T}.$$

7.2. Поведение реального газа принято характеризовать разностью α между экспериментально измеренным объемом газа $V_{\text{эксп}}$ и объемом, вычисленным по уравнению $V_{\text{ид}} = \frac{RT}{p}$:

$$\alpha = V_{\text{эксп}} - V_{\text{ид}}.$$

Связь α с коэффициентом фугитивности ϕ дается интегралом

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp.$$

Если для реального газа при давлении $10 \cdot 10^5$ Па и температуре 258 К $V_{\text{эксп}} = 1,92$ л, то каково значение ϕ в предположении, что $\alpha = \text{const}$ в интервале от 0 до $10 \cdot 10^5$ Па?

Глава 8

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

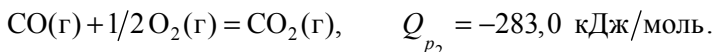
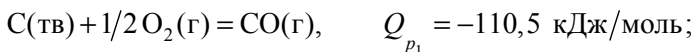
Если в закрытой термодинамической системе в изобарно-изотермических условиях протекает химическая реакция с полным превращением исходных веществ в продукты реакции, то изменение энтальпии такой системы $\Delta_r H$ будет равно тепловому эффекту реакции Q_p . Если $\Delta_r H > 0$, то реакция идет с поглощением теплоты и называется *эндотермической*. Напротив, при $\Delta_r H < 0$ теплота выделяется и реакция называется *экзотермической*. Аналогично для изохорно-изотермических условий имеем $\Delta_r U = Q_V$ – тепловой эффект при постоянном объеме.

Поскольку энтальпия является функцией состояния, тепловой эффект реакции зависит только от разности энтальпий конечного и начального состояний системы. При одном и том же исходном состоянии конечное состояние может быть достигнуто разными путями, но изменение энтальпии при этом должно оставаться постоянным.

Рассмотрим, например, реакцию образования диоксида углерода при давлении 1 бар и температуре 298,15 К:



Исходя из тех же веществ CO_2 может быть получен в два этапа:



Независимость Q_p от пути получения CO_2 выражается следующим равенством: $Q_p = Q_{p_1} + Q_{p_2} = -110,5 + (-283,0) = -393,5 \text{ кДж/моль.}$

Закон постоянства суммы теплот реакций был установлен чисто экспериментально русским химиком Г. Гессом, который в 1840 г. задолго до появления первого и второго законов термодинамики опубликовал статью, где следующим образом выразил свои наблюдения по нейтрализации кислот: **«количество тепла, выделяющееся при образовании любого данного соединения, постоянно, независимо от того, образовалось ли это соединение прямо или окольным путем, за один шаг или за серию шагов».**

С современной точки зрения очевидно, что закон Гесса является следствием первого закона термодинамики. Ясно также, что химическую реакцию с позиции атомно-молекулярного строения вещества можно рассматривать как перегруппировку атомов, входящих в исходные вещества, в их новые сочетания в продуктах реакции. Поэтому тепловой эффект реакции следует определить как разность между суммарной энтальпией продуктов реакции и суммарной энтальпией исходных веществ **при отсчете энтальпии** любого соединения от нулевого уровня, приписываемого каждому простому веществу, входящему в его состав.

Спецификой термодинамического подхода к нахождению теплового эффекта $Q_p(T)$ любой химической реакции является преодоление «пропасти» между исходными веществами и продуктами реакции «в два прыжка»: сначала определяется тепловой эффект при давлении 1 бар и температуре 298,15 К (§ 8.1), а затем с использованием теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции производится расчет теплового эффекта при заданной температуре (§ 8.2).

8.1. Тепловой эффект в стандартных условиях

Универсальный способ вычисления теплового эффекта химического превращения в стандартных условиях (см. § 7.3) состоит в использовании *стандартной энтальпии образования*: $\Delta_f H_{298}^\circ$, приписываемой каждому участнику реакции (п. 1). В некоторых случаях, например при химических превращениях органических веществ, удобно использовать характерную для каждого соединения *стандартную энтальпию сгорания* (индекс *s* от англ. *combustion*) $\Delta_c H_{298}^\circ$ (п. 2).

1. *Стандартной энтальпией образования* $\Delta_f H_{298}^\circ$ называется изменение энтальпии в реакции образования 1 моль данного соеди-

нения из простых веществ, находящихся в той модификации и в том агрегатном состоянии, которые устойчивы в стандартных условиях ($p^\circ = 1$ бар, $T^\circ = 298,15$ К). Например, углерод берут в форме графита, бром – в виде жидкости. Исключение сделано для фосфора и олова: белый фосфор P_4 и белое олово в модификации – β -олово.

Совокупность всех простых веществ образует базис для проведения термодинамических расчетов. Каждое простое вещество, взятое в его устойчивом состоянии, называется базисным веществом. Для базисных веществ при стандартных условиях принимают $\Delta_f H_{298}^\circ = 0$.

Рассмотрим химическую реакцию общего вида

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (8.1)$$

где A_i – химическая формула i -го вещества; ν_i – его стехиометрический коэффициент, положительный для продуктов реакции и отрицательный для исходных веществ. Такая система обозначений удобна в разделах химической термодинамики и уже использовалась нами в § 7.2. Она не отменяет обычного представления, когда исходные вещества и продукты реакции располагаются по разные стороны знака равенства. Просто запись (8.1) более удобна для количественного рассмотрения. С помощью (8.1) все термодинамические соотношения приобретают более компактный вид.

Ранее, в гл. 7, для реакции вида (8.1) была определена химическая переменная ξ как отношение изменения числа молей i -го вещества в ходе реакции к его стехиометрическому коэффициенту (см. (7.20)):

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}.$$

Если исходные вещества взяты в стехиометрических количествах, то условию их полного превращения в продукты реакции отвечает равенство $\Delta \xi = 1$ моль, или, поскольку начальное значение химической переменной равно нулю, равенство $\xi = 1$ моль. Поэтому тепловой эффект реакции следует понимать как изменение эн-

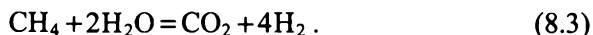
талийи, отнесенное к значению химической переменной, равному 1 моль, и измерять его в Дж/моль. По отношению к i -му участнику реакции тепловой эффект можно отнести к ν_i – числу молей A_i .

Если для всех участников реакции (8.1) известны значения $\Delta_f H_{298}^\circ (A_i)$, то изменение энтальпии в этой реакции ($\Delta_r H_{298}^\circ$) при полном переходе исходных веществ в продукты составит:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ (A_i). \quad (8.2)$$

Расчеты по уравнению (8.2) сильно облегчаются тем, что в настоящее время существуют таблицы термодинамических величин, в которых протабулированы значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ для всех наиболее часто встречающихся химических соединений (см., например, приложение, табл. П.5).

В качестве примера использования уравнения (8.2) рассмотрим реакцию конверсии метана водяным паром (все участники находятся в газообразном состоянии):



Расчеты по (8.2) удобно проводить, представляя исходные данные в следующей табличной форме (значения стандартных энтальпий образования взяты из Приложения, табл. П.5):

$A_i(\text{г.})$	ν_i	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (кДж/моль)	$\nu_i \Delta_f H_{298}^\circ$
CO_2	1	-393,51	-393,51
H_2	4	0	0
CH_4	-1	-74,85	74,85
H_2O	-2	-241,81	483,62

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 164,96 \text{ кДж/моль}$$

Из рассмотрения этой таблицы ясно, что тепловой эффект реакции (8.3) легко находится как алгебраическая сумма чисел последнего столбца таблицы. В то же время при линейной записи

последовательности расчетов по (8.2) как разности между энтальпиями образования продуктов и исходных веществ легко ошибиться в знаках отдельных слагаемых.

2. *Стандартной энтальпией сгорания $\Delta_c H_{298}^\circ$ называется изменение энтальпии в реакции окисления кислородом 1 моль данного соединения до соответствующих высших оксидов, находящихся в стандартных условиях.* Для самих высших оксидов принимается, что $\Delta_c H_{298}^\circ = 0$, так как эти оксиды уже не способны к дальнейшему окислению.

Стандартное изменение энтальпии в реакции вида (8.1) можно найти как разность суммы стандартных энтальпий сгорания исходных веществ и суммы стандартных энтальпий продуктов реакций или, с учетом знаков стехиометрических коэффициентов, как алгебраическую сумму следующего вида:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = - \sum_i \nu_i \Delta_c H_{298}^\circ (A_i). \quad (8.4)$$

Например, для уже знакомой нам реакции (8.3), согласно табл. П.5, имеем

$A_i(\text{г})$	ν_i	$\Delta_c H_{298}^\circ$ (кДж/моль)	$\nu_i \Delta_c H_{298}^\circ$
CO_2	1	0	0
H_2	4	-285,83	-1143,32
CH_4	-1	-890,3	890,3
H_2O	-2	-44	88

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 165,02 \text{ кДж/моль}$$

Сходимость результатов расчетов по формулам (8.2) и (8.4) для реакции (8.3) можно считать вполне удовлетворительной. Отметим, что при расчете в случае H_2O (г) принимали за $\Delta_c H_{298}^\circ$ энтальпию конденсации, ибо в расчетах для жидкой воды (как продукта реакции сгорания) $\Delta_c H_{298}^\circ = 0$.

Особенностью расчета по стандартным энтальпиям сгорания является требование окисления до высших оксидов в их устойчивом состоянии. Для воды устойчивым состоянием принято считать жидкое.

8.2. Зависимость теплового эффекта от температуры (уравнение Кирхгофа)

Энтальпия простых и сложных веществ в их стандартных состояниях, при температуре T , согласно (6.22), определена с точностью до постоянной интегрирования следующим образом:

$$H_i^\circ(p^\circ, T) = \int_{T^\circ}^T C_{p,i}(T) dT + H_i^\circ(p^\circ, T^\circ), \quad (8.5)$$

где $C_{p,i}$ – теплоемкость i -го вещества при постоянном давлении с размерностью Дж/(моль · К).

Функцию $C_{p,i}(T)$ обычно представляют в виде полинома от температуры либо в виде приближения Спенсера (1934):

$$C_p(T) = a + bT + cT^2, \quad (8.6)$$

либо в виде приближения Льюиса – Рендалла (1936):

$$C_p(T) = a' + b'T + c'T^{-2}. \quad (8.7)$$

Если проинтегрировать (8.5) с использованием (8.6), то для разности стандартных энтальпий получим следующее уравнение:

$$\begin{aligned} H_i^\circ(p^\circ, T) - H_i^\circ(p^\circ, T^\circ) = \\ = a(T - T^\circ) + \frac{b}{2} [T^2 - (T^\circ)^2] + \frac{c}{3} [T^3 - (T^\circ)^3]. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Стандартное изменение энтальпии реакции (8.1) при температуре T , отличной от 298,15 К, по-прежнему будет определяться уравнением (8.2), если вместо $\Delta_f H_{298}^\circ$ использовать $\Delta_f H^\circ(p^\circ, T)$:

$$\Delta_r H^\circ(p^\circ, T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T). \quad (8.9)$$

Сумму в правой части (8.9) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) = \\ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ(A_i) + \sum_i \nu_i [H_i^\circ(p^\circ, T) - H_i^\circ(p^\circ, T^\circ)]. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Подстановка (8.8) в (8.10) приводит к следующему соотношению, носящему название *уравнения Кирхгофа в интегральной форме*:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3), \quad (8.11)$$

где Δa , Δb и Δc – алгебраические суммы коэффициентов уравнения (8.6) для всех участников реакции (8.1) с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta a = \sum_i \nu_i a_i; \quad \Delta b = \sum_i \nu_i b_i; \quad \Delta c = \sum_i \nu_i c_i. \quad (8.12)$$

Конкретные расчеты по уравнению (8.11) удобно проводить, представляя исходные данные в табличной форме. Например, для реакции (8.3) с использованием данных Спенсера можно составить следующую таблицу:

A_i	ν_i	a_i	$\nu_i a_i$	$b_i \cdot 10^3$	$\nu_i b_i \cdot 10^3$	$c_i \cdot 10^7$	$\nu_i c_i \cdot 10^7$
CO ₂	1	26,76	26,76	42,65	42,65	-147,8	-147,8
H ₂	4	29,07	116,28	-0,836	-3,34	20,1	80,4
CH ₄	-1	14,15	-14,15	75,5	-75,5	-180	180
H ₂ O	-2	30,07	-60,14	9,93	-19,86	8,72	-17,44

$$\Delta a = 68,75; \quad \Delta b = -56,05 \cdot 10^{-3}; \quad \Delta c = 95,16 \cdot 10^{-7}$$

Подставляя полученные из таблицы значения Δa , Δb и Δc в уравнение (8.11), можно найти изменение стандартной энтальпии реакции (8.3) при любой отличной от 298,15 К температуре, не выходящей за интервал температур, для которых справедлива аппроксимация Спенсера (300...1000 К). Так, если $T = 800$ К и, как было установлено ранее, $\Delta_r H_{298}^\circ = 165$ кДж/моль, то по уравнению (8.11) найдем

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(800) = & 165000 + 68,75(8 - 2,98) \cdot 10^2 - \frac{56,05}{2}(8 - 2,98) \cdot 10 + \\ & + \frac{95,16}{3}(8 - 2,98) \cdot 10^{-1} = 198000 = 198 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (8.13)$$

Для реакции (8.3) $\Delta_r H^\circ(T) > \Delta_r H^\circ_{298}$, однако для других реакций возможны случаи, когда нужно использовать знак $<$. Все зависит от поведения теплоемкостей участников реакции: в определенном интервале температур тепловой эффект может изменяться не монотонно, а иметь либо максимум, либо минимум на зависимости $\Delta_r H^\circ(T)$.

Расчеты по уравнению Кирхгофа довольно трудоемки, поэтому для получения приближенного ответа в уравнении (8.11) часто ограничиваются только слагаемым, содержащим Δa :

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta a(T - 298). \quad (8.14)$$

В случае реакции (8.3), согласно уравнению (8.14), получим

$$\Delta_r H^\circ(800) = 165\,000 + 34\,512 = 199\,500 = 199 \text{ кДж/моль}.$$

Этот результат отличается от полученного в уравнении (8.13) значения всего на 0,5 %.

Для получения приближения (8.14) необязательно знать всю зависимость теплоемкости (8.6) от температуры, а достаточно знать теплоемкости всех участников реакции при какой-либо одной температуре. Такого рода данные обычно имеются в таблицах термодинамических величин, в которых наряду с $\Delta_f H^\circ_{298}$ приводятся и теплоемкости (C_p°) при 298,15 К. Например, для участников реакции (8.3), согласно табл. П.5, имеем

$A_i(\text{г})$	ν_i	$C_p^\circ(298)$	$\nu_i C_p^\circ(298)$
CO_2	1	37,11	37,11
H_2	4	28,83	115,32
CH_4	-1	35,71	-35,71
H_2O	-2	33,61	-67,22

$$\Delta C_p^\circ = \Delta a = 49,5$$

С использованием значения $\Delta a = 49,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ для реакции (8.3), согласно (8.14), получим $\Delta_r H^\circ(800) = 190 \text{ кДж/моль}$, что также достаточно близко к результату (8.13).

До сих пор мы рассматривали тепловые эффекты в условиях постоянства давления. В тех случаях, когда реакция проводится

при постоянном объеме, тепловой эффект будет определяться не посредством изменения энтальпии $\Delta_r H$, а через изменение внутренней энергии $\Delta_r U$. Поскольку эти величины по определению связаны между собой уравнением

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV), \quad (8.15)$$

то соотношение между $\Delta_r H$ и $\Delta_r U$ будет зависеть от знака $\Delta_r(pV)$.

Для твердофазных участников реакции и жидкостей изменение объема в ходе реакции невелико и можно считать, что $\Delta_r \approx \Delta_r U$. Если в реакции принимают участие газообразные вещества, то $\Delta_r(pV) = RT\Delta_r n(\text{г})$, где $\Delta_r n(\text{г})$ – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции, численно равное алгебраической сумме стехиометрических коэффициентов газообразных компонентов $\Delta_r n = (\sum \nu_i)_{\text{г}}$ уравнения (7.19), поэтому связь между Q_p и Q_V определяется соотношением

$$Q_p = Q_V + RT\Delta_r \nu_{\text{г}},$$

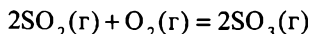
и для стандартных условий связь тепловых эффектов при постоянном давлении и при постоянном объеме дается выражением

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r U_{298}^\circ + RT\Delta_r \nu_{\text{г}}. \quad (8.16)$$

Конкретный пример использования уравнения (8.16) можно проиллюстрировать. Для вышерассмотренной реакции: $\text{C(тв)} + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$, $\Delta_r \nu_{\text{г}} = 1 - 1 = 0$ и $Q_p = Q_V$; для реакции (8.3) $\Delta_r \nu_{\text{г}} = 4 + 1 - 1 - 2 = 2$.

Задачи для самостоятельного решения

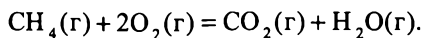
8.1. Стандартное изменение энтальпии для реакции



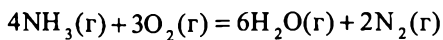
составляет 196,6 кДж/моль. Найдите теплоту образования $\text{SO}_3(\text{г})$, если теплота образования $\text{SO}_2(\text{г})$ равна $-296,9$ кДж/моль.

8.2. Сколько теплоты выделится при сжигании 20 л метана, взятого при нормальных условиях?

Указание: стехиометрическое уравнение сжигания метана имеет вид



8.3. Для реакции



найдите стандартные тепловые эффекты при постоянном давлении и постоянном объеме.

Указание: $\Delta_r v_r = (6 + 2) - (4 + 3) = 1$.

Глава 9

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическое равновесие – наиболее плодотворная и в то же время наиболее сложная область приложений термодинамики к химии. Если для расчета тепловых эффектов химических превращений (см. гл. 8) достаточно было использовать по существу только первый закон термодинамики, то анализ химического равновесия требует привлечения всего арсенала средств равновесной термодинамики, включая второй и третий законы.

Для химических реакций, проводимых в изобарно-изотермических условиях, как было показано в гл. 7, вместо внутренней энергии U и энтропии S удобно использовать энтальпию H и энергию Гиббса G . Изменение энергии Гиббса в химической реакции $\Delta_r G^\circ(T)$ и использование этого понятия для установления самой возможности данного химического превращения будут рассмотрены в § 9.1. Связь $\Delta_r G^\circ(T)$ с константой химического равновесия $K^\circ(T)$ устанавливается с помощью химических потенциалов в § 9.2. В § 9.3 выведена зависимость константы равновесия от температуры. Расчет равновесного состава по известной константе равновесия и правила смещения равновесия представлены в § 9.4. Наконец, в § 9.5 рассмотрено химическое равновесие в гетерогенных системах.

9.1. Изменение энергии Гиббса в химической реакции

В гл. 8 было показано, что любой химической реакции, представленной в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (9.1)$$

можно поставить в соответствие изменение энтальпии ($\Delta_r H_{298}^\circ$) в стандартных условиях:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ(A_i),$$

где $\Delta_f H_{298}^\circ(A_i)$ – стандартная энтальпия образования компонента A_i .

Аналогичным образом определяется и изменение энергии Гиббса реакции (9.1):

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298}^\circ(A_i). \quad (9.2)$$

Здесь $\Delta_f G_{298}^\circ(A_i)$ – это стандартная энергия Гиббса образования одного моля вещества A_i из простых веществ. Как и $\Delta_f H_{298}^\circ$, стандартная энергия Гиббса $\Delta_f G_{298}^\circ(A_i)$ для простых веществ равна нулю.

Значения $\Delta_f G_{298}^\circ(A_i)$ для всех наиболее употребительных химических соединений обычно приводятся в таблицах термодинамических величин наряду с $\Delta_f H_{298}^\circ$ и стандартной энтропией S_{298}° . Если $\Delta_f G_{298}^\circ$ для какого-либо участника реакции неизвестно, то его можно найти на основе уравнения (7.5):

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

которое будет справедливо и для стандартных условий изменения энергии Гиббса в реакции

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \Delta_r S_{298}^\circ, \quad (9.3)$$

где

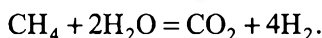
$$\Delta_r S_{298}^\circ = \sum_i \nu_i S_{298}^\circ(A_i). \quad (9.4)$$

Поскольку энергия Гиббса в ходе самопроизвольного термодинамического процесса стремится к минимальному значению (см. гл. 7), то знак минус при $\Delta_r G_{298}^\circ$ свидетельствует о том, что реакция (9.1) будет происходить в направлении образования продуктов реакции. Напротив, знак плюс отвечает случаю обратного протекания реакции – от продуктов к исходным веществам.

Критерий $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$ часто используется в химии для суждения о возможности или невозможности осуществления той или иной реакции. Этот критерий хорошо работает, если абсолютная величина $|\Delta_r G_{298}^\circ| \gg 1$. Однако, если абсолютное значение изменения

энергии Гиббса невелико, то не исключено, что при изменении температуры в сторону ее больших или меньших значений и знак $\Delta_r G_{298}^\circ$ изменится на обратный. Кроме того, требование $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$ является необходимым, но не достаточным условием осуществимости химической реакции, так как многие реакции с благоприятным значением $\Delta_r G_{298}^\circ$ могут быть реализованы лишь с использованием катализаторов – веществ, ускоряющих как прямую, так и обратную реакции (9.1) (см. гл. 10).

Рассмотрим, например, уже знакомую нам по гл. 8 газофазную реакцию конверсии метана водяным паром:



Для расчета $\Delta_r G_{298}^\circ$ этой реакции воспользуемся приложением П.5, которое содержит $\Delta_f G_{298}^\circ$ всех ее участников и другие расчетные величины:

A_i (г)	ν_i	$\Delta_f G_{298}^\circ$ (кДж/моль)	$\nu_i \Delta_f G_{298}^\circ$
CO_2	1	-394,37	-394,37
H_2	4	0	0
CH_4	-1	-50,85	50,85
H_2O	-2	-228,61	457,22

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 113,7 \text{ кДж/моль}$$

Итак, в данном случае $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$ и реакция конверсии метана в стандартных условиях будет направлена в сторону исходных веществ. Однако значение $\Delta_r G_{298}^\circ = 113,7$ кДж/моль не так уж велико, чтобы не попытаться найти температуру, при которой значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ будет меньше нуля.

Обратимся в этой связи к уравнению (9.3), из которого следует, что знак $\Delta_r G_{298}^\circ$ определяется разностью между энтальпийным фактором реакции $\Delta H = \Delta_r H_{298}^\circ$ и ее энтропийным фактором $T\Delta_r S_{298}^\circ$. Ясно, что если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то $\Delta_r G_{298}^\circ$ всегда меньше нуля. Другой вариант, когда $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$. В этом случае прямая реакция невозможна, так как $\Delta_r G_{298}^\circ$ всегда больше нуля. В сочетаниях $\{\Delta H > 0, \Delta S > 0\}$ и $\{\Delta H < 0, \Delta S < 0\}$ возможны варианты: существует температура перемены знака изменения энергии Гиббса реакции $T_r = \Delta H / \Delta S$ такая, что если $T < T_r$, то для первого сочетания $\Delta_r G^\circ < 0$ и при $T > T_r$ для второго сочетания

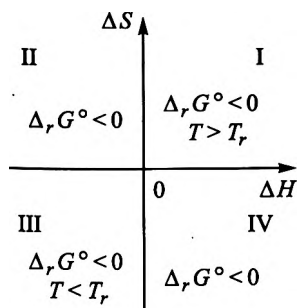


Рис. 9.1. Варианты сочетаний знаков энтальпийного и энтропийного факторов химической реакции:

$\Delta S > 0, \Delta H > 0$ (I квадрант); $\Delta S > 0, \Delta H < 0$ (II квадрант); $\Delta S < 0, \Delta H < 0$ (III квадрант); $\Delta S < 0, \Delta H > 0$ (IV квадрант)

$\Delta_r G^\circ < 0$ (рис. 9.1). В первом приближении T_r можно найти, не учитывая изменений ΔH и ΔS с температурой.

Применительно к реакции конверсии метана ранее в гл. 8 было установлено, что $\Delta_r H_{298}^\circ = 165$ кДж/моль, т. е. энтальпийный фактор для этой реакции больше нуля. Найдём теперь с помощью приложения П.5 энтропийный фактор:

A_i (г)	ν_i	S_{298}° (Дж/(моль · К))	$\nu_i S_{298}^\circ$
CO ₂	1	213,66	213,66
H ₂	4	130,52	522,08
CH ₄	-1	186,27	-186,27
H ₂ O	-2	188,72	-377,44

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 172,03 \text{ Дж/(моль · К)}$$

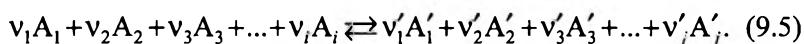
Таким образом, энтропийный фактор как алгебраическая сумма чисел последнего столбца этой таблицы равен $\Delta_r S_{298}^\circ = 172,03$ Дж/(моль · К). Следовательно, реакция конверсии метана попадает в квадрант I рис. 9.1. Температура перемены знака для этой реакции равна:

$$T_r = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{165 \cdot 10^3}{172} = 959 \text{ К.}$$

9.2. Стандартная константа равновесия химической реакции (изотерма Вант-Гоффа)

Вплоть до середины XIX в. методы химического анализа состава вещества были очень неточными, поэтому считалось, что химические реакции протекают с полным превращением исходных веществ в продукты реакции. Исключениями являлись те немногочисленные случаи, когда реакции протекали не до конца, а возникала равновесная смесь исходных веществ и продуктов реакции. Однако по мере совершенствования экспериментальной техники было установлено, что обратимость – важная особенность всех химических реакций. В принципе речь идет об обязательном установлении химического равновесия между исходными веществами и продуктами реакции.

Рассмотрим обратимую химическую реакцию общего вида (обратимость отмечается использованием знака « \rightleftharpoons » вместо знака « \Rightarrow »):



Здесь A_i и A'_j – символы исходных веществ и продуктов реакции соответственно; ν_i и ν'_j – их стехиометрические коэффициенты.

Состояние химического равновесия в такой реакции при фиксированных давлении и температуре принято характеризовать *константой равновесия* K , представляющей собой отношение произведения концентраций продуктов реакции, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов к аналогичному произведению концентраций исходных веществ на момент достижения равновесия:

$$K = \frac{[A'_1]^{\nu'_1} [A'_2]^{\nu'_2} \dots [A'_j]^{\nu'_j}}{[A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2} \dots [A_i]^{\nu_i}}. \quad (9.6)$$

Если концентрации измеряются в моль/л, то константу равновесия обозначают с нижним индексом C (K_C), если посредством парциальных давлений, то используется нижний индекс p (K_p), для мольных долей – X (K_X) и количества вещества – n (K_n). Указанные обозначения (K_C , K_p , K_X , K_n) будем называть *термодинамическими*

константами равновесия, хотя в литературе иногда для них используют термин – эмпирическая константа равновесия.

Неравенство $K > 1$ означает, что реакция идет «слева направо» и в реакционной смеси преобладают продукты реакции. В случае $K \gg 1$ реакция считается практически необратимой. Однако из неравенства $K < 1$ не следует, что реакция совсем не идет, так как в реакционной смеси будут присутствовать как продукты, так и исходные вещества.

Существование констант равновесия первоначально было установлено в химии на основе экспериментальных исследований, и лишь в конце XIX в. сначала Гиббс (1871), а затем Вант-Гофф (1878) выявили связь констант равновесия с термодинамическими функциями состояния – энергией Гиббса и энергией Гельмгольца.

Согласно Гиббсу (см. § 7.2), в изобарно-изотермических условиях равновесие химического превращения характеризуется равенством нулю разности между суммами химических потенциалов продуктов μ' и исходных веществ μ_i с учетом их стехиометрических коэффициентов. Применительно к приведенной записи стехиометрического уравнения (9.5) условия равновесия или самопроизвольного протекания реакции имеют следующий вид:

$$\sum_j \nu'_j \mu'_j - \sum_i \nu_i \mu_i \leq 0. \quad (9.7)$$

Мы сильно упростим запись количественных соотношений, связанных с химическими реакциями, если перейдем от (9.5) к представлению стехиометрических уравнений (как это уже было в гл. 7 и 8) посредством более удобного в математическом отношении уравнения (9.1): $\sum_i \nu_i A_i = 0$, в котором как продукты, так и исходные вещества обозначаются одной буквой A_i , а различия между ними фиксируются знаком стехиометрического коэффициента (положительный знак для продуктов, отрицательный – для исходных веществ). Константа равновесия (9.6), например, при такой форме представления химических реакций имеет вид

$$K = \prod_i [A_i]^{\nu_i},$$

где \prod_i – знак, обозначающий произведение равновесных однотипных величин.

При записи химического превращения в виде выражения (9.1) условие (9.7) запишется как алгебраическая сумма слагаемых следующего вида:

$$\sum_i \mu_i \nu_i \leq 0. \quad (9.8)$$

Поскольку химические потенциалы имеют различные аналитические выражения для газов и жидкостей (см. § 7.3), то рассмотрим следствия условия (9.8) отдельно для реакций в газовой фазе (п. 1) и для реакций в жидкой фазе (п. 2).

1. *Реакции в газовой фазе.* В общем случае нужно исходить из выражения химического потенциала i -го вещества (7.34) через его фугитивность f_i :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ}.$$

Подставив это выражение в (9.8), получим следующее соотношение:

$$\sum_i \left[\nu_i \mu_i^\circ(T, p^\circ) + \nu_i RT \ln \frac{f_i}{p^\circ} \right] \leq 0,$$

которое можно преобразовать к виду

$$\sum_i \nu_i \ln \frac{f_i}{p^\circ} \leq - \sum_i \frac{\nu_i \mu_i^\circ(T, p^\circ)}{RT}. \quad (9.9)$$

В левой части (9.9) стоит логарифм произведений $\left(\frac{f_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i}$, поэтому ее можно представить следующим образом:

$$\sum_i \nu_i \ln \frac{f_i}{p^\circ} = \ln \prod_i \left(\frac{f_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i}. \quad (9.10)$$

В правой части (9.9) находится алгебраическая сумма величин, зависящих только от температуры. С учетом выражения для стандартной энергии Гиббса химической реакции $\Delta_r G^\circ(T)$ получим соотношение

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T, p^\circ) = \Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T). \quad (9.11)$$

Таким образом, применение условия (9.8) к газофазной обратимой реакции (9.1) приводит, согласно (9.9) с учетом (9.10) и (9.11), к следующему соотношению между стандартным изменением энергии Гиббса и фугитивностями участников реакции:

$$\prod_i \left(\frac{f_i}{p^\circ} \right)^{v_i} \leq \exp \left(- \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right). \quad (9.12)$$

При равновесии левая часть уравнения (9.12), как того требует его правая часть, представляет собой безразмерную константу $K^\circ(T)$, которая зависит только от температуры. Эту безразмерную константу и называют *стандартной константой химического равновесия*:

$$K^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{f_i}{p^\circ} \right)^{v_i}, \quad (9.13)$$

где f_i – равновесное значение фугитивности i -го компонента.

В этих обозначениях уравнение (9.12) принимает следующий вид:

$$-RT \left\{ \ln K^\circ(T) - \sum_i v_i \ln \frac{f_i}{p^\circ} \right\} \leq 0, \quad (9.14)$$

или $-RT \{ K^\circ(T) - \Pi \} \leq 0$, где $\Pi = \prod_i (f_i / p^\circ)^{v_i}$.

Уравнение (9.14) носит название *изотермы химической реакции* (изотерма Вант-Гоффа) и очень часто используется в химии, так как с учетом (9.11) позволяет рассчитать $K^\circ(T)$ при T , не проводя эксперимента, а только по известным термодинамическим данным. Сначала рассчитывают $\Delta_r G_{298}^\circ$ по стандартным величинам $\Delta_f G_{298}^\circ$, затем – значения $K^\circ(T)$ по известным теплоемкостям участников реакции, как это будет показано в § 9.3. Кроме того, по соотношению (9.14) можно легко определить возможность направления протекания реакции, если известны начальные парциальные давления реагентов (p_i). При K° , большем Π , реакция идет в прямом направлении, а при меньшем значении – в обратном. Например, для газофазного процесса конверсии метана ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) начальные парциальные давления (принимая $p_i \approx f_i$) при 298 К составляют: $p_{\text{CH}_4} = 10$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5$, $p_{\text{CO}_2} = 1$ и $p_{\text{H}_2} = 1$ бар. При этой температуре $\ln K^\circ(298) = -45,9$ (расчет см.

ниже). Для этой реакции $\Delta_r \nu_r = 5 - 3 = 2$ и $P = 1/250$, а следовательно, P больше K° и реакция идет в обратном направлении.

К сожалению, фугитивности участников реакции (9.1) известны далеко не всегда. В таких случаях при умеренном внешнем давлении фугитивности заменяют парциальными давлениями, и выражение для стандартной константы равновесия приобретает следующий вид:

$$K^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i}, \quad (9.15)$$

где p_i – равновесное парциальное давление.

На практике, как уже отмечалось выше, находят применение и термодинамические (эмпирические) константы, являющиеся в ряде случаев (см. ниже) размерными. Например, для $K_p(T)$ имеет место соотношение

$$K_p(T) = \prod_i (p_i)^{\nu_i}. \quad (9.16)$$

При умеренных давлениях и при постоянной температуре $K_p(T)$ в первом приближении не зависит от давления. Размерность $[K_p(T)] = (\text{давление})^{\Delta_r \nu_r}$, где $\Delta_r \nu_r$ – алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов газообразных компонентов реакции (9.1).

Если вместо парциальных давлений для представления константы равновесия используют молярные доли участников реакции $X_i = p_i/p$ (p – общее давление), то такая константа отмечается соответствующим нижним индексом – $K_X(T)$. Ее связь с $K^\circ(T)$ дается следующим выражением:

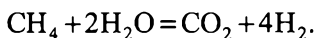
$$K^\circ(T) = K_X(T) \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\Delta_r \nu_r}, \quad (9.17)$$

где

$$K_X(T) = \prod_i X_i^{\nu_i}. \quad (9.18)$$

Если $\Delta \nu = 0$, то $K_p(T)$ и $K_X(T)$ совпадают друг с другом и с $K^\circ(T)$. В общем случае имеет место соотношение $K_p(T) = K_X(T) p^{\Delta_r \nu_r}$, где p – общее давление.

В качестве примера использования уравнения (9.14) найдем K_{298}° для реакции конверсии метана водяным паром:



Для этой реакции в § 9.1 было найдено $\Delta_r G_{298}^\circ = 113,7$ кДж/моль, следовательно,

$$\ln K_{298}^\circ = -\frac{113,7 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} = -45,9.$$

Таким образом, в данном случае $K_{298}^\circ \ll 1$ ($\approx 10^{-20}$).

2. *Реакции в жидкой фазе.* Использование условия (9.8) совместно с выражением химического потенциала через активности (7.39)

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i$$

приводит к следующим соотношениям для равновесия в жидкой фазе:

$$K_a(T) = \prod_i a_i^{\nu_i}, \quad (9.19)$$

$$RT \ln K_a^\circ(T) = -\sum_i \nu_i \mu_i^*(T, p), \quad (9.20)$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^*(T, p) = \Delta_r G^\circ(T, p). \quad (9.21)$$

В случае отсутствия данных об активностях константу равновесия жидкофазной реакции выражают либо через молярные концентрации C_i (моль/л), либо через моляльности C_{m_i} (моль/кг):

$$K_C(T) = \prod_i C_i^{\nu_i}, \quad (9.22)$$

$$K_m(T) = \prod_i C_{m_i}^{\nu_i}. \quad (9.23)$$

Константы равновесия в жидкой фазе обычно определяют экспериментально. Они широко используются при описании химического равновесия в растворах электролитов – константы диссоциации, константы гидролиза и др. (см. гл. 13 и 14).

9.3. Зависимость стандартной константы равновесия от температуры

Изменение константы равновесия, связанное с изменением температуры, можно выявить различными путями: либо интегрированием «изобары» Вант-Гоффа (п. 1), либо непосредственным интегрированием определяющего уравнения для энергии Гиббса (п. 2).

1. *Изобара Вант-Гоффа.* Если продифференцировать изотерму химической реакции (9.11) по температуре как сложную функцию, то для производной изменения энергии Гиббса получим следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ(T)}{\partial T} \right)_p = -R \ln K^\circ(T) - RT \left(\frac{\partial \ln K^\circ(T)}{\partial T} \right)_p. \quad (9.24)$$

В то же время из уравнения Гиббса – Гельмгольца (7.7) следует

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ(T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} - \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T}. \quad (9.25)$$

Приравнивая правые части (9.24) и (9.25), найдем

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}. \quad (9.26)$$

Это уравнение носит название *изобары Вант-Гоффа*. Переход от частных к обыкновенным производным здесь осуществлен из-за того, что $K^\circ(T)$ от давления не зависит. Сходным путем можно получить и *изохору Вант-Гоффа* для $V = \text{const}$:

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r U^\circ(T)}{RT^2}.$$

В первом приближении можно принять, что изменение энтальпии является постоянной величиной, не зависящей от температуры, тогда интегрирование (9.26) приводит к следующему соотношению:

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + I, \quad (9.27)$$

где I – константа интегрирования.

В координатах $\ln K^\circ(T) - 1/T$ зависимость (9.27) представляет собой прямую с тангенсом угла наклона (α), равным $-\Delta_r H^\circ/R$. Поэтому для экзотермической реакции ($\Delta_r H^\circ < 0$) повышение температуры приводит к уменьшению константы равновесия. Напротив, если реакция эндотермическая ($\Delta_r H^\circ > 0$), то при повышении температуры константа равновесия увеличивается (рис. 9.2).

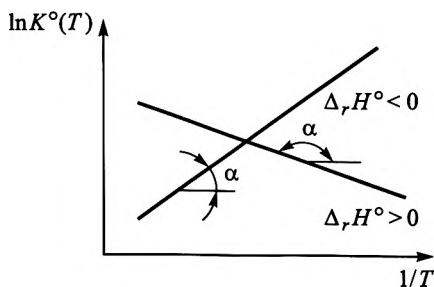


Рис. 9.2. Константы равновесия экзотермических ($\Delta_r H < 0$) и эндотермических ($\Delta_r H > 0$) реакций как функции температуры

Уравнение (9.27) можно применять лишь в небольшом интервале температур. В общем случае при интегрировании изобары Вант-Гоффа нужно явно учитывать зависимость изменения энтальпии химической реакции от температуры.

2. *Точное и приближенное нахождение зависимости изменения энергии Гиббса от температуры.* Согласно определению, изменение энергии Гиббса реакции (9.1) описывается уравнением

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T). \quad (9.28)$$

Поэтому зависимость изменения энергии Гиббса и, следовательно, стандартной константы равновесия от температуры можно найти интегрированием уравнения (9.28) с учетом зависимостей $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r S^\circ(T)$, имеющих вид

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad (9.29)$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (9.30)$$

где ΔC_p – алгебраическая сумма теплоемкостей участников реакции (см. гл. 8).

Подстановка (9.29) и (9.30) в (9.28) с учетом (9.14) приводит к следующему наиболее точному уравнению для нахождения стандартной константы равновесия при заданной температуре T :

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \Delta C_p dT + \frac{\Delta_r S_{298}^\circ}{R} + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (9.31)$$

Расчет по (9.31) еще более громоздок, чем расчет теплового эффекта по уравнению (8.11). Поэтому часто используется *второе приближение Улиха*:

$$\ln K^\circ(T) \approx -\frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^\circ}{R} + \frac{\Delta C_p}{R} \left[\ln \frac{T}{298} - \frac{T-298}{T} \right], \quad (9.32)$$

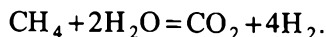
в котором для оценки ΔC_p берутся теплоемкости каждого участника реакции при одной температуре (обычно при температуре 298 К):

$$\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}(298). \quad (9.33)$$

В случае, если данные о теплоемкостях участников реакции отсутствуют, то можно воспользоваться *первым приближением Улиха*:

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^\circ}{R}. \quad (9.34)$$

В качестве примера найдем по уравнению (9.34) константу равновесия $K^\circ(1000)$ для реакции конверсии метана водяным паром:



Для этой реакции в § 8.2 были найдены $\Delta_r H_{298}^\circ = 165$ кДж/моль и в § 9.1 $\Delta_r S_{298}^\circ = 172$ Дж/(моль·К). Подстановка этих величин в

уравнение (9.34) дает следующее значение логарифма константы равновесия:

$$\lg K^\circ(1000) = \frac{-165 \cdot 10^3}{2,30 \cdot 8,31 \cdot 10^3} + \frac{172}{2,30 \cdot 8,31} = 0,37.$$

Таким образом, реакция конверсии метана водяным паром имеет $K^\circ(1000)=2,34$, следовательно, эта реакция сдвинута в сторону образования продуктов.

9.4. Расчет равновесного состава химической реакции.

Правила смещения равновесия

Нахождение стандартной константы равновесия конкретной химической реакции – это, конечно, не самоцель. Важно уметь найти равновесный состав при известном значении $K^\circ(T)$ (п. 1) и установить, как изменяется равновесный состав с изменением температуры, давления и исходных количеств участников реакции (п. 2).

1. *Расчет равновесного состава.* При решении задачи нахождения равновесного состава удобно исходить из константы равновесия $K_X(T)$, связанной с $K^\circ(T)$ уравнением (9.17):

$$K^\circ(T) = K_X(T) \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\Delta_r \nu_r}.$$

(Далее вместо $\Delta_r \nu_r$ используем обозначение $\Delta \nu$.)

Для реакции в газовой фазе общего вида (9.1), как было показано в гл. 7, удобно ввести химическую переменную ξ , характеризующую глубину протекания реакции:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}.$$

Посредством ξ количество любого компонента в равновесной реакционной смеси выражается уравнением

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi, \quad (9.35)$$

где n_{i0} – начальное количество i -го компонента.

Общее количество веществ n_i (моль), присутствующих в реакционной равновесной смеси, будет определяться следующим выражением:

$$n_i = n_{i0} + \xi \Delta v_i, \quad (9.36)$$

где $\Delta v = \sum_i v_i$.

Согласно выражениям (9.35) и (9.36), молярные доли участников реакции имеют вид

$$X_i = \frac{n_{i0} + v_i \xi}{n_{i0} + \xi \Delta v}. \quad (9.37)$$

Таким образом, K_X как функция химической переменной ξ будет

$$K_X = (n_{i0} + \xi \Delta v)^{-\Delta v} \prod_i (n_{i0} + v_i \xi)^{v_i}. \quad (9.38)$$

Следовательно, задача нахождения равновесного состава реакционной смеси сводится к задаче нахождения корней нелинейного алгебраического уравнения

$$K_X (n_{i0} + \xi \Delta v)^{\Delta v} - \prod_i (n_{i0} + v_i \xi)^{v_i} = 0. \quad (9.39)$$

Возможен другой общий подход к расчету равновесного состава с использованием соотношения (9.35), когда выбирают из компонентов химической реакции один в качестве ключевого (K), для него $\xi = (n_k - n_{k0})/v_k$.

В этом случае уравнение (9.35) преобразуется в соотношение

$$n_i = n_{i0} + \frac{v_i}{v_k} (n_k - n_{k0}).$$

Тогда константа равновесия будет функцией одного неизвестного n_k или X_k , соответственно $K_X = f(X_k)$ по аналогии с уравнением (9.38). В качестве компонента K обычно выбирают продукт, для которого $n_{k0} = 0$ и $v_k = 1$, и расчетные уравнения значительно упрощаются. Ниже мы остановимся подробно на первом подходе, основанном на расчете равновесного значения ξ через K_X и соответствующего равновесного состава.

В общем случае для решения уравнения (9.39) следует обращаться к численным или графическим методам. Для газофазных

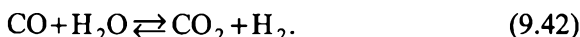
реакций, идущих без изменения числа молей ($\Delta \nu_r = 0$), например, имеющих вид



уравнение (9.39) сводится к квадратному уравнению относительно ξ :

$$(K_X - 1)\xi^2 - [K_X(n_{A0} + n_{B0}) + n_{C0} + n_{D0}]\xi + (K_X n_{A0} n_{B0} - n_{C0} n_{D0}) = 0. \quad (9.41)$$

Рассмотрим, например газофазную реакцию типа (9.40):



Для этой реакции $K^\circ(500) = 5,5$. Если $n_{\text{CO},0} = 1$ моль, $n_{\text{H}_2\text{O},0} = 5$ моль, $n_{\text{CO}_2,0} = 0$ и $n_{\text{H}_2,0} = 0$, то уравнение (9.41) примет следующий вид:

$$4,5\xi^2 - 33\xi + 27,5 = 0.$$

Дискриминант этого уравнения $D = b^2 - 4ac = 1089 - 495 = 594$. Следовательно, имеются два действительных корня

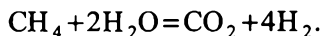
$$\xi_1 = \frac{33 + \sqrt{594}}{2 \cdot 4,5} = 6,37; \quad \xi_2 = \frac{33 - \sqrt{594}}{2 \cdot 4,5} = 0,96.$$

Первый корень следует отбросить, так как ξ не может превышать наименьшего из начальных количеств исходных веществ.

Равновесный состав для реакции (9.42) при 500 К и $\xi = 0,96$ находится из соотношения (9.37):

$$X_{\text{CO}} = 0,007; \quad X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,673; \quad X_{\text{CO}_2} = 0,16; \quad X_{\text{H}_2} = 0,16.$$

Общую ситуацию при расчете равновесного состава рассмотрим на примере реакции конверсии метана водяным паром:



Для этой реакции в § 9.3 мы нашли, что $K^\circ(1000) = 2,34$. Поставим себе задачу найти равновесное значение химической переменной (ξ) при 11159 К ($K^\circ = 37,44$) и давлении 2 бар, если $n_{\text{CH}_4,0} = 1$ моль, $n_{\text{H}_2\text{O},0} = 2$ моль, $n_{\text{CO}_2,0} = 0$ и $n_{\text{H}_2,0} = 0$ моль.

Согласно соотношению (9.17), константа K_X в этом случае будет равна:

$$K_X = K^\circ(T) \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{-\Delta v} = 37,4(2)^{-2} = 9,36.$$

Уравнение (9.39) при указанных выше исходных данных запишется следующим образом:

$$9,36(3+2\xi)^2 - \frac{(n_{\text{CO}_2,0} + \xi)(n_{\text{H}_2,0} + 4\xi)^4}{(n_{\text{CH}_4,0} - \xi)(n_{\text{H}_2\text{O},0} - 2\xi)^2} = 0.$$

Для решения такого уравнения самое правильное – это обратиться к компьютеру. Однако приближенное значение можно найти графическим методом. Образует две функции путем преобразования предыдущего уравнения:

$$f_1(\xi) = \frac{9,36(3+2\xi)^2}{\xi};$$

$$f_2(\xi) = \frac{256\xi^4}{(1-\xi)(2-2\xi)^2} = \frac{64\xi^4}{(1-\xi)^3}$$

и будем искать ξ как точку пересечения $f_1(\xi)$ и $f_2(\xi)$ в интервале от 0,5 до 1,0.

Промежуточные значения этих функций представлены ниже:

ξ	$f_1(\xi)$	$f_2(\xi)$
0,5	299,5	32
0,6	275,2	129,6
0,7	258,9	569,1
0,65	266,2	269

Как следует из таблицы, достаточно четырех-пяти точек, чтобы найти равновесное значение ξ с точностью до 0,05. Данные таблицы представлены графически на рис. 9.3. Точке пересечения функций $f_1(\xi)$ и $f_2(\xi)$ соответствует значение ξ , приблизительно равное 0,65.

Для практических целей часто нужно знать степень превращения α_i каждого из исходных веществ в продукты. Эта величина связана с ξ следующим образом:

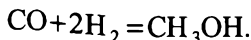
$$\alpha_i = -\frac{\nu_i \xi}{n_{i0}}. \quad (9.43)$$

Например, в случае реакции конверсии метана водяным паром $\alpha_{\text{CH}_4} = 0,65$, или 65 %.

Для реакций типа



задача нахождения равновесного состава может быть сформулирована непосредственно через степень превращения α одного из исходных веществ. Рассмотрим следующую реакцию:



Если исходные вещества взяты, согласно стехиометрии, $n_{\text{CO},0} = 1$ моль, $n_{\text{H}_2,0} = 2$ моль и α — доля от 1 моль CO, прореагировавшая на момент равновесия, то $(2 - 2\alpha)$ — число молей H_2 на момент равновесия и α — число молей образовавшегося CH_3OH (отсутствующего в исходной смеси). Полное число молей на момент равновесия составит $(3 - 2\alpha)$. Поэтому молярные доли участников реакции, выраженные через α , имеют следующий вид:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\alpha}{3-2\alpha}; \quad X_{\text{CO}} = \frac{1-\alpha}{3-2\alpha}; \quad X_{\text{H}_2} = \frac{2-2\alpha}{3-2\alpha}.$$

Константа равновесия K_X , следовательно, запишется в виде

$$K_X = \frac{X_{\text{CH}_3\text{OH}}}{X_{\text{CO}} \cdot X_{\text{H}_2}} = \frac{\alpha(3-2\alpha)}{2(1-\alpha)^2}. \quad (9.45)$$

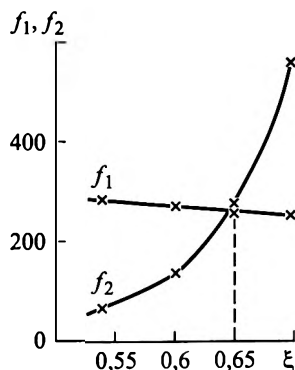


Рис. 9.3. Равновесное значение химической переменной ξ реакции конверсии метана водяным паром как значение точки пересечения $f_1(\xi)$ и $f_2(\xi)$

Если для данной реакции известна стандартная константа равновесия и давление, то

$$K_X = K^\circ(T)(p/p^\circ)^2$$

и равновесное значение α найдется решением уравнения (9.45).

2. *Правила смещения равновесия.* При фиксированном значении температуры состояние химического равновесия характеризуется стандартной константой равновесия. Однако и при неизменном значении этой константы можно изменить равновесный состав либо путем изменения внешнего давления, либо путем изменения концентрации любого участника реакции. Процесс изменения равновесного состава, вызванный этими причинами, называется *смещением равновесия*. Для определения направления смещения (в сторону увеличения концентрации продуктов или в сторону увеличения концентрации исходных веществ) существует ряд простых правил.

При увеличении давления равновесие смещается: в сторону образования продуктов реакции, если $\Delta v_r < 0$ или в сторону исходных веществ, если $\Delta v_r > 0$ и не изменяется, если $\Delta v_r = 0$.

Это правило является следствием соотношения (9.17), связывающего $K^\circ(T)$ и $K_X(T)$,

$$K^\circ(T) = K_X(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\Delta_r v_r}.$$

Если сначала прологарифмировать, а затем продифференцировать это уравнение по давлению, то с учетом постоянства $K^\circ(T)$ и давления p° получим

$$\frac{d \ln K_X}{dp} = - \frac{\Delta v_r}{p}. \quad (9.46)$$

Таким образом, с ростом давления $K_X(T)$ увеличивается при $\Delta v_r < 0$ и убывает при $\Delta v_r > 0$, что и утверждает приведенное выше правило.

Поскольку в изобарно-изотермических условиях добавление к равновесной системе инертного газа приводит к тому, что парциальные давления участников реакции уменьшаются, то такое добавление равносильно снижению общего давления и будет, сог-

ясно (9.46), смещать равновесие в сторону образования продуктов реакции, если $\Delta \nu_r > 0$.

Увеличение концентрации любого из исходных веществ вызывает смещение равновесия в сторону образования продуктов реакции. Напротив, добавление одного из продуктов реакции вызывает смещение равновесия в сторону исходных веществ. Максимальная степень превращения исходных веществ в продукты достигается лишь при их стехиометрических количествах. Если в реакции участвует какое-либо ценное вещество, то для его наиболее полного превращения в продукты другие исходные вещества берутся в избытке.

Применительно к реакции конверсии метана водяным паром ($\Delta \nu_r = 4 + 1 - 1 - 2 = 2$) из первого правила следует, что уменьшение давления будет сдвигать равновесие в сторону образования продуктов. Из второго правила вытекает, что повышению степени превращения метана в водород будет способствовать избыток водяного пара по сравнению с его стехиометрическим количеством.

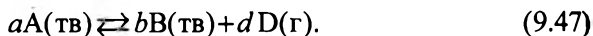
Приведенные выше правила можно рассматривать как проявление одной общей для всей термодинамики закономерности (принцип Ле Шателье – Брауна, 1884): **при внешнем воздействии на равновесную термодинамическую систему в ней возникают изменения, направленные на ослабление этого воздействия.** С точки зрения принципа Ле Шателье – Брауна, смещение равновесия в сторону образования продуктов реакции при увеличении внешнего давления для реакции, идущей с уменьшением общего числа молей, связано с тем, что такое смещение ослабляет внешнее воздействие.

Влияние температуры. Подобным образом можно рассматривать и зависимость изменения константы равновесия от температуры: если реакция эндотермическая, то нагревание реакционной смеси должно благоприятствовать смещению равновесия в сторону образования продуктов, поскольку поглощение теплоты в ходе реакции будет ослаблять внешнее воздействие. Этот же вывод, как было установлено ранее, следует из изобары (изохоры) Вант-Гоффа (см. § 9.3): для эндотермической реакции рост температуры приводит к увеличению $K^\circ(T)$, а следовательно, к смещению равновесия в сторону продуктов реакции; в случае экзотермической реакции наблюдается обратное явление – рост температуры смещает равновесие в сторону исходных веществ.

9.5. Химическое равновесие в гетерогенных системах

Существует большой класс химических соединений, образованных из простых веществ, стандартное состояние которых относится либо к твердым веществам, либо к газообразным. К этому классу принадлежат, например, такие широко распространенные соединения, как оксиды, нитриды, гидриды и др.

Типичной реакцией в этом классе соединений является реакция термического разложения:



Константу равновесия такой реакции следует выражать через равновесные активности участников реакции (см. (9.19)):

$$K_a(T) = \frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_A^a}. \quad (9.48)$$

Активности твердых веществ в их стандартных состояниях принимаются равными единице (см. § 7.3):

$$a_A = a_B = 1. \quad (9.49)$$

Активность (фугитивность) газообразного вещества в первом приближении равна его относительному парциальному давлению:

$$a_D = p_D / p^\circ. \quad (9.50)$$

В этом случае стандартная константа равновесия реакции (9.47) имеет следующий вид:

$$K^\circ(T) = (p_D / p^\circ)^d. \quad (9.51)$$

Согласно (9.51), значение стандартной константы равновесия для реакции типа (9.47) определяется только равновесным давлением газообразного продукта. Такой вывод следует и из правила фаз Гиббса (см. § 7.2), так как гетерогенная система $A(\text{тв}) - B(\text{тв}) - D(\text{г})$ моновариантна.

Для реакции разложения твердых веществ с образованием газообразных продуктов можно определить такое важное понятие,

Как температура разложения – температура, при которой давление равновесных газообразных участников реакции равно внешнему давлению $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,013 \text{ бар}$ и $p^\circ = 1 \text{ бар}$.

Температура разложения находится из условия

$$K^\circ(T_{\text{разл}}) = 1,013. \quad (9.52)$$

Этому условию соответствует значение $\Delta_r G^\circ$, практически равное нулю, поэтому понятие температуры разложения совпадает с понятием температуры изменения знака $\Delta_r G^\circ$ (см. § 9.1) и ее можно в первом приближении найти из соотношения:

$$T_{\text{разл}} = \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{\Delta_r S_{298}^\circ}. \quad (9.53)$$

Рассмотрим, например, реакцию разложения карбоната кальция:



С помощью приложения П.5 найдем для этой реакции значения величин, входящих в соотношение (9.53):

A_i	ν_i	$\nu_i \Delta_f H_{298}^\circ$	$\nu_i S_{298}^\circ$
$\text{CO}_2(\text{г})$	1	-393,51	213,66
$\text{CaO}(\text{тв})$	1	-635,09	38,07
$\text{CaCO}_3(\text{тв})$	-1	1206,83	-91,71

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 178,23 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_r S_{298}^\circ = 160,02 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Следовательно, для реакции (9.54) получим следующее значение температуры разложения:

$$T_{\text{разл}} = \frac{178,23 \cdot 10^3}{160,02} = 1114 \text{ К},$$

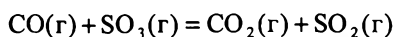
что достаточно близко к точному значению 1162 К.

Задачи для самостоятельного решения

9.1. Используя уравнение (9.27), выведите соотношение между константами равновесия $K^\circ(T_1)$ и $K^\circ(T_2)$, измеренными при двух разных температурах T_1 и T_2 .

Указание: уравнение (10.27) справедливо как для $K^\circ(T_1)$, так и для $K^\circ(T_2)$. Вычитание уравнения для $K^\circ(T_1)$ из уравнения для $K^\circ(T_2)$ приведет к искомому результату.

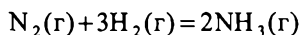
9.2. Для реакции



известны $\Delta_r H_{298}^\circ = -184,7$ кДж/моль и $\Delta_r G_{298}^\circ = -187,1$ кДж/моль.

Используя результат предыдущей задачи, рассчитайте константу равновесия $K^\circ(398)$ этой реакции в предположении, что в интервале 298...398 К $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ$.

9.3. Для реакции



выведите выражение константы равновесия K_p через степень превращения азота α .

Указание: сначала выведите выражение для K_x . Выражение для K_p тогда найдется из соотношения $K_p = K_x p^{-2}$.

Глава 10

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Наиболее замечательной особенностью термодинамического подхода к анализу химических превращений (см. гл. 8, 9) является возможность получения общих результатов без знания всех деталей их практического осуществления. Действительно, достаточно постулировать набор исходных веществ, набор продуктов и стехиометрические коэффициенты, чтобы термодинамическими методами найти тепловой эффект химического превращения и его константу равновесия. Однако поскольку способ достижения равновесного состояния не влияет на результат термодинамического расчета, то и время его достижения, в свою очередь, остается неопределенным. Поэтому термодинамика – это наука лишь о принципиально возможном, и ее необходимо сочетать с наукой о практически достижимом – *химической кинетикой*.

Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических превращений во времени. Эти закономерности представляют собой математические выражения – *кинетические уравнения*, связывающие время и концентрации участников реакции либо в форме дифференциального уравнения, либо в интегральной форме. Конкретный вид кинетического уравнения зависит от того, к какому типу согласно кинетической классификации относится изучаемое химическое превращение.

Кинетическая классификация реакций и ключевое для химической кинетики понятие *скорость реакции* рассмотрены в § 10.1. В § 10.2 представлены интегральные кинетические уравнения наиболее простых типов химических превращений. Зависимость скорости реакции от температуры обсуждается в § 10.3. Наконец, в §§ 10.4 и 10.5 выведены кинетические уравнения двух типов сложных реакций – цепных и каталитических.

10.1. Основные понятия химической кинетики

В химической термодинамике все химические превращения имеют одно «стехиометрическое лицо»:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (10.1)$$

где A_i – химическая формула i -го вещества; ν_i – его стехиометрический коэффициент – положительный для продуктов реакции и отрицательный для исходных веществ.

В химической кинетике, напротив, приходится различать множество типов химической реакции. Признаки, по которым проводится классификация реакций, перечислены ниже в п. 1. В пп. 2 и 3 содержатся определения ключевого понятия химической кинетики – скорости реакции применительно к двум конкретным типам реакций.

1. Кинетическая классификация химических реакций. Для отнесения любой реакции к тому или иному кинетическому типу необходимо указать набор характеризующих ее значений таких пяти признаков, как вид уравнения реакции (I), стадийность реакции (II), фазовые состояния реагентов (III), место прохождения реакции (в объеме или на поверхности раздела фаз) (IV) и, наконец, способ осуществления реакции – статический (в закрытой системе) или динамический (в открытой системе) (V). Если на каждой из перечисленных пяти «номинаций» имеется m вариантов, то в кинетике приходится иметь дело с m^5 типами химических превращений. При $m = 2$, например, имеется 32 типа.

Возможные варианты значений указанных признаков приведены на диаграмме (рис. 10.1). Так, по признаку I в кинетике различают *стехиометрические уравнения* типа (10.1) и *молекулярные уравнения*, отражающие как закон сохранения массы, так и число молекул (либо иных частиц), участвующих в единичном акте химического превращения. Уже Вант-Гофф (1884) установил, что молекулярные уравнения могут быть только трех типов:

1) мономолекулярные – для реакций, в которых происходят превращения одной молекулы (A), приводящие либо к распаду ($A \rightarrow B + C$), либо к внутренней перегруппировке с образованием изомера ($A \rightarrow A^*$);

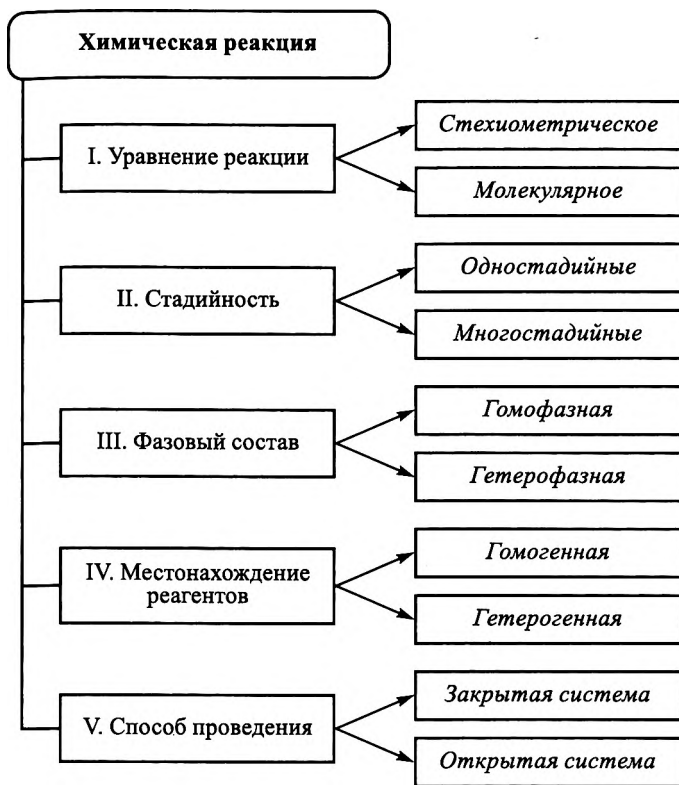


Рис. 10.1. Кинетическая классификация химических реакций

2) бимолекулярные – для реакций, которые совершаются при взаимодействии двух молекул ($A + B = D + E$);

3) тримолекулярные – для реакций, происходящих при взаимодействии трех молекул ($2A + B = D$ или $A + 2B = E$).

Поскольку стехиометрические уравнения реакций могут содержать и большее число взаимодействующих молекул, то считается, что реакция является *сложной*, или *многостадийной*, состоящей из определенной последовательности моно-, би- или тримолекулярных превращений, связанных между собой посредством «промежуточных веществ», не входящих в итоговое стехиометрическое уравнение химического превращения.

Таким образом, мы подошли к признаку II (см. рис. 10.1), характеризующему стадийность химического превращения либо как одностадийного, либо как многостадийного. Остановимся еще на понятии: *односторонние* и *двусторонние* реакции; оно относится к химическим процессам независимо от их стадийности. К первой группе относятся реакции, идущие до конца в сторону образования продуктов, при этом процесс в обратном направлении отсутствует (например, $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \uparrow \text{CO}_2$); иногда их называют *кинетически необратимыми* реакциями. Двусторонние химические процессы (*кинетически обратимые*) протекают в обоих направлениях (например, гетерогенная каталитическая реакция $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$). Далее мы будем в основном рассматривать именно односторонние реакции, поскольку в методологическом плане они проще.

Большинство химических превращений является многостадийными, даже если их можно представить простыми стехиометрическими уравнениями, не содержащими более трех исходных веществ. В зависимости от поведения промежуточных веществ различают *нециклические* и *циклические* многостадийные реакции. В нециклических реакциях промежуточные вещества возникают по ходу реакции и расходуются при образовании продуктов. Особенностью циклических реакций является то обстоятельство, что при образовании продуктов одновременно образуется и промежуточное вещество, ранее участвующее в одной из предшествующих стадий. Циклическими являются химические превращения двух типов: *цепные* и *каталитические*.

Признаки III группы характеризуют химические превращения с точки зрения фазового состояния исходных веществ и продуктов. В *гомофазных* реакциях как те, так и другие находятся в одном фазовом состоянии (жидкофазные, газофазные реакции). В *гетерофазных* реакциях хотя бы одно исходное вещество или какой либо продукт реакции находится в фазовом состоянии, отличном от остальных веществ.

Понятие «фаза» используется и при образовании признаков IV группы. Так, *гомогенной* называется реакция, протекающая в объеме одной фазы. *Гетерогенной* является реакция, идущая на границе раздела двух фаз (газ – твердое, жидкость – твердое).

Признаки III и IV групп являются независимыми, хотя и оперируют одним общим понятием. Поэтому возможны следующие

четыре сочетания признаков конкретной реакции: гомогенная–гомофазная, гомогенная–гетерофазная, гетерогенная–гомофазная, гетерогенная–гетерофазная.

Например, типичной гомогенной–гомофазной является реакция нейтрализации раствора кислоты раствором основания. Типичной гетерогенной–гомофазной является реакция синтеза аммиака на твердом катализаторе. Пример гетерогенной–гетерофазной реакции – это горение твердого топлива, когда реакция идет на твердой поверхности, а продукты и исходные вещества находятся в разных фазах.

Наконец, система, в которой протекает химическое превращение, как и в термодинамике, может быть закрытой или открытой (признаки группы V см. на рис. 10.1). В закрытой системе отсутствует материальный обмен с окружающей средой. В такой системе изменение количества какого-либо химического соединения происходит только в результате химического превращения.

Системы, в которых имеет место материальный обмен с окружающей средой, называются открытыми. Наиболее простым типом открытой системы являются реактор идеального смешения, представляющий собой емкость фиксированного объема, в которую с определенной скоростью подаются исходные вещества и одновременно с такой же скоростью выводятся продукты реакции, и непрореагировавшие исходные вещества. При этом в пределах реактора путем интенсивного перемешивания обеспечивается однородность концентраций участников реакций по всему объему. Различают переходные и установившиеся (стационарные) режимы работы такого реактора. В переходном режиме, например, после изменения скорости подачи исходных веществ концентрация на выходе из реактора меняется во времени. В установившемся режиме концентрации на выходе из реактора не изменяются во времени.

Ключевое для химической кинетики понятие *скорости реакции* нельзя определить безотносительно к типу реакции. Наиболее просто это можно сделать для закрытой системы, в которой протекает гомогенная–гомофазная реакция (см. п. 2). Гетерогенные реакции рассмотрены в п. 3.

2. Скорость гомогенной химической реакции. Скоростью гомогенной реакции по i -му участнику реакции r_i называется изменение количества i -го участника dn_i за единицу времени dt в единице объема системы V :

$$r_i = \pm \frac{dn_i}{V dt}. \quad (10.2)$$

Здесь знак плюс используется, если скорость определяется по продукту, а минус – по исходному веществу.

Если объем системы не изменяется в ходе химического превращения, то выражение (10.2) упрощается и приобретает вид

$$r_i = \pm \frac{dC_i}{dt}. \quad (10.3)$$

Таким образом, для гомогенной реакции, протекающей в закрытой системе при постоянном объеме, скорость реакции по i -му веществу совпадает с первой производной от концентрации i -го вещества по времени.

Если гомогенная реакция проводится в открытой системе типа реактора идеального смешения, то изменение концентрации C_i за единицу времени в единице объема будет происходить как за счет протекания реакции со скоростью r_i , так и за счет поступления i -го вещества извне и отвода его из реактора. Пусть в реактор подается u единиц объема смеси исходных веществ в единицу времени с концентрацией i -го вещества C_{i0} , а отводится с той же скоростью с концентрацией C_i . Изменение концентрации i -го вещества за единицу времени в единице объема реактора вследствие обмена с окружающей средой тогда будет равно $\frac{u(C_{i0} - C_i)}{V}$. Поэтому полное изменение концентрации i -го вещества за единицу времени в единице объема реактора можно представить в виде

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i + \frac{u(C_{i0} - C_i)}{V}. \quad (10.4)$$

В стационарном режиме работы реактора производная в левой части (10.4) равна нулю, и для скорости гомогенной реакции, проводимой в открытой системе, получим следующее выражение:

$$r_i = -\frac{u}{V}(C_{i0} - C_i). \quad (10.5)$$

Соотношения (10.2) и (10.5) являются основными при экспериментальных исследованиях кинетики химических превращений.

График изменения количества i -го вещества или его концентрации от времени протекания реакции, проводимой в закрытой системе, называют *кинетической кривой*. Скорость реакции по i -му веществу можно найти графическим или численным дифференцированием кинетической кривой. Для нахождения скорости этой же реакции в открытой системе типа реактора идеального смешения эксперименты проводят при различных значениях отношения u/V , а операции взятия производной в этом случае не требуется. Если известна скорость реакции по i -му веществу, то, поскольку между всеми участниками реакции существует количественная связь, заданная ее стехиометрическим уравнением, можно определить единую величину скорости r для реакции в целом. Например, для реакции



имеем

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dC_E}{dt}. \quad (10.7)$$

В общем случае для определения скорости r можно использовать химическую переменную ξ (см. гл. 7). Поскольку $v_i d\xi = dC_i V$, то для r будет справедливо следующее выражение:

$$r = \frac{d\xi}{V dt}. \quad (10.8)$$

Ввиду того, что ξ связана со степенью превращения i -го вещества α_i соотношением $\alpha_i = -v_i \xi / n_{i0}$ (см. гл. 9), то r можно представить в следующем виде:

$$r = \frac{C_{i0}}{v_i} \frac{d\alpha_i}{dt}. \quad (10.9)$$

По мере накопления экспериментального материала о скоростях гомогенных односторонних реакций к 1867 г. была установлена (Гульдбергом и Вааге) зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ – *закон действующих масс* (ЗДМ), который также называют основным постулатом химической кинетики.

Скорость гомогенной (молекулярной, одностадийной) односторонней химической реакции пропорциональна произведению

текущих концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам.

Применительно к односторонней реакции, молекулярное уравнение которой имеет вид (10.6), математическая запись ЗДМ имеет следующий вид:

$$r = k C_A^a C_B^b, \quad (10.10)$$

где k – коэффициент пропорциональности, имеющий специальное название – *константа скорости*. Константа скорости не зависит от концентраций, но зависит от температуры (см. далее § 10.3). Поскольку размерность скорости $[r] = \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$, то размерность

$$[k] = \frac{(\text{моль}/\text{л})^{1-p}}{\text{с}}, \text{ где } p = a + b.$$

Применительно к одностадийной молекулярной реакции величину p называют *молекулярностью химической реакции*, значение которой указывает на число частиц (молекул, атомов и др.), участвующих в протекании данной реакции.

Двусторонние молекулярные реакции можно рассматривать как две односторонние, скорости которых r_+ (прямая) и r_- (обратная) подчиняются ЗДМ. Так, для двусторонней реакции типа (10.6) имеем

$$r_+ = k_+ C_A^a C_B^b;$$

$$r_- = k_- C_D^d C_E^e.$$

Наблюдаемая скорость r двусторонней реакции типа (10.6) найдется как разность скоростей прямой и обратной реакций:

$$r = r_+ - r_-. \quad (10.11)$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны и (10.11) определяет константу равновесия K_C реакции (10.6) через константы скорости k_+ и k_- :

$$K_C = \frac{k_+}{k_-} = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}. \quad (10.12)$$

Таким образом, ЗДМ является термодинамически согласованным законом, то есть приводит в равновесном приближении к установленным в термодинамике соотношениям. Иногда уравнение типа (10.12) называют *термодинамическим выражением ЗДМ*.

Дальнейший прогресс экспериментальной химической кинетики показал, что хотя в общем случае гомогенных многостадийных реакций равенство стехиометрических коэффициентов и степенных показателей ЗДМ не соблюдается, все же часто сохраняется степенная форма связи скорости реакции с концентрациями реагирующих веществ – *кинетическое уравнение*. Так, если (10.6) является стехиометрическим уравнением многостадийной реакции, то скорость этой реакции можно представить в виде кинетического уравнения

$$r = k C_A^l C_B^m. \quad (10.13)$$

Здесь l и m – некоторые определяемые из экспериментальных данных числа, которые называют *частными порядками* реакции по веществам А и В соответственно. Сумму степеней $p = l + m$ называют *общим порядком* реакции. Частный порядок многостадийной реакции по i -му веществу может быть положительным или отрицательным, целочисленным или дробным. Молекулярные реакции, рассмотренные в п. 1), имеют целочисленные молекулярности (порядки) 1, 2 и 3. Константу скорости (k) в (10.13) рекомендуется называть *эффективной константой скорости* реакции. Методы нахождения частных порядков и общего порядка реакции по известной кинетической кривой рассмотрены в § 10.2.

3. Скорость гетерогенной химической реакции. Как уже отмечалось в п. 1), химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется гетерогенной. Скорость r_i гетерогенной реакции по i -му веществу определяют как изменение количества i -го вещества dn_i за единицу времени dt , отнесенное к единице поверхности S , на которой происходит реакция:

$$r_i = \pm \frac{dn_i}{Sdt}. \quad (10.14)$$

Однако в любой гетерогенной реакции помимо химического превращения свой вклад в изменение количества i -го вещества всегда вносят процессы массопереноса, так как для осуществления

такой реакции необходимо подвести реагенты к поверхности раздела и отвести продукты реакции от поверхности.

Массоперенос может происходить за счет *молекулярной* диффузии, *конвективного* и *турбулентного* процессов. Под молекулярной диффузией понимают процесс самопроизвольного перемещения вещества в пространстве, приводящий к выравниванию концентраций этого вещества во всем объеме пространства. Молекулярный перенос вещества может происходить как в неподвижной среде, так и в движущейся. Однако в движущейся среде существует еще и конвективный массоперенос, обусловленный направленным движением среды. При интенсивном (турбулентном) движении среды возникает дополнительный массоперенос – *вихревая* диффузия.

Ясно, что если химическое превращение идет намного медленнее процессов массопереноса, то общая скорость процесса будет определяться скоростью химического превращения согласно уравнению (10.14). Если же, напротив, реакция очень быстрая, то скорость будет зависеть от типа массопереноса в исследуемой системе. Универсального кинетического уравнения, являющегося результатом совместного рассмотрения химической и диффузионной составляющих гетерогенного химического превращения, не существует.

Основной подход к выводу кинетического уравнения конкретной гетерогенной реакции состоит в рассмотрении поверхности раздела фаз как открытой системы типа стационарного реактора идеального смешения, где скорости химического превращения и массопереноса равны. В качестве простейшего примера такого подхода рассмотрим гетерогенную гетерофазную реакцию на плоской поверхности (S) твердого тела, погруженного в жидкую фазу, содержащую исходный реагент. Примем, что реакция сопровождается сравнительно медленной молекулярной диффузией к поверхности твердой фазы и быстрым отводом продуктов реакции от поверхности. Будем также считать, что скорость реакции, отнесенную к единице поверхности, можно представить кинетическим уравнением типа (10.13), включающим только концентрацию реагирующего вещества C_S в жидкой фазе на границе раздела фаз (концентрацию реагирующего вещества в твердой фазе можно не учитывать, так как она не изменяется в ходе реакции):

$$r = r_i = kC_S. \quad (10.15)$$

Скорость молекулярной диффузии найдем, исходя из предположения, что к поверхности твердой фазы прилегает неподвижный слой жидкости. За пределами этого слоя конвективное движение жидкости приводит к выравниванию концентрации во всем ее объеме. Неподвижный слой называют диффузионным слоем Нернста (рис. 10.2). Толщина этого слоя δ зависит от многих факторов и имеет порядок величины

$$0,025 \cdot 10^{-4} \text{ м.}$$

Массоперенос через диффузионный слой в направлении оси z , перпендикулярном поверхности твердой фазы, в теории молекулярной диффузии описывается уравнением Фика (первый закон Фика):

$$\frac{dn_i}{dt} = -SD \frac{dC_i}{dz}. \quad (10.16)$$

Здесь dn_i/dt – количество i -го вещества, проходящее в единицу времени через поверхность S в сторону возрастающих значений z ; D – коэффициент диффузии, имеющий размерность $\text{м}^2/\text{с}$. Знак минус в правой части (10.16) обусловлен тем, что коэффициент диффузии всегда считается положительным, а перенос вещества идет в направлении убыли C_i , когда $dC_i/dz < 0$. Ввиду малой толщины диффузионного слоя можно без большой погрешности заменить дифференциалы dC_i и dz разностями значений этих величин на границах диффузионного слоя. Уравнение (10.16) в этом случае примет следующий вид:

$$\frac{dn_i}{Sdt} = D \frac{C_{i0} - C_{is}}{\delta} = \beta(C_{i0} - C_{is}), \quad (10.17)$$

где $\beta = D/\delta$ – константа скорости диффузии.

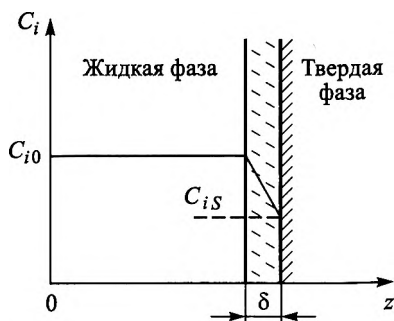


Рис. 10.2. Диффузионный слой Нернста у поверхности раздела жидкой и твердой фаз (δ – толщина диффузионного слоя; C_{is} , C_{i0} – концентрации i -го реагента у поверхности раздела и в объеме жидкой фазы; z – координата диффузии, перпендикулярная поверхности раздела)

В стационарном режиме скорость подвода вещества к поверхности (10.17) должна быть равна скорости химической реакции (10.15). В рассматриваемом нами случае для одного реагирующего вещества это условие имеет вид:

$$kC_S = \beta(C_0 - C_S). \quad (10.18)$$

Условие (10.18) позволяет выразить C_S через C_0 :

$$C_S = \frac{\beta}{k + \beta} C_0. \quad (10.19)$$

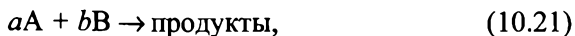
Подстановка (10.19) в (10.15) дает следующее кинетическое уравнение для условий данного примера:

$$r = \left(\frac{k\beta}{k + \beta} \right) C_0. \quad (10.20)$$

Очевидно, что если $k \gg \beta$ (быстрая реакция), выражение в скобках практически совпадает с β и скорость реакции будет определяться скоростью молекулярной диффузии – *диффузионная область* протекания реакции. Напротив, если реакция медленная ($k \ll \beta$), выражение в скобках практически совпадает с k и скорость реакции будет определяться скоростью химического превращения – *кинетическая область* протекания реакции. Когда k и β соизмеримы друг с другом, говорят о *переходной области* протекания реакции.

10.2. Интегральные формы кинетических уравнений

В гомогенной закрытой системе постоянного объема скорость односторонней молекулярной химической реакции типа



согласно основному постулату химической кинетики, дается следующим кинетическим выражением:

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b, \quad (10.22)$$

представляющим собой обыкновенное дифференциальное уравнение относительно неизвестной функции $C_A = f(t)$. Поэтому возни-

кает задача решения такого вида дифференциального уравнения для нахождения указанной функции.

Задача решения или, как говорят, интегрирование дифференциального уравнения, носит чисто технический характер и сводится к применению стандартных математических операций. В этом разделе приведены примеры нахождения кинетических уравнений в интегральной форме, т. е. приемы интегрирования кинетических уравнений типа (10.13) *общего вида*:

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = k C_A^l C_B^m, \quad (10.23)$$

где l, m – целочисленные или дробные частные порядки реакции (10.21) по реагентам А и В соответственно; k – константа скорости реакции.

Концентрации реагентов А и В в закрытой системе, в которой протекает одна реакция типа (10.21), не являются независимыми, так как каждая из них при $V = \text{const}$ может быть выражена через химическую переменную ξ (см. § 9.4):

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A0} + a(\xi/V); \\ C_B &= C_{B0} + b(\xi/V). \end{aligned} \quad (10.24)$$

Следовательно, при исключении из системы (10.24) величины (ξ/V) получим

$$\frac{C_{A0} - C_A}{a} = \frac{C_{B0} - C_B}{b}. \quad (10.25)$$

Здесь в числителях правой и левой частей стоят разности начальных и текущих концентраций реагентов.

Будем считать независимой переменной текущую концентрацию реагента А. Концентрация реагента В тогда выразится с учетом (10.25) через C_A :

$$C_B = C_{B0} - \frac{b}{a}(C_{A0} - C_A).$$

Это выражение слишком громоздко, поэтому удобно перейти к новой переменной $x = C_{A0} - C_A$. Уравнение (10.23) тогда можно представить в следующем виде:

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = k(C_{A0} - x)^l \left(C_{B0} - \frac{b}{a}x\right)^m. \quad (10.26)$$

Поскольку

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(C_{A0} - C_A)}{dt} = -\frac{dC_A}{dt},$$

то (10.26) принимает форму дифференциального уравнения с разделяющимися переменными x и t :

$$\frac{dx}{dt} = ak(C_{A0} - x)^l \left(C_{B0} - \frac{b}{a}x\right)^m, \quad (10.27)$$

решение которого в интегральной форме имеет вид

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_{A0} - x)^l \left(C_{B0} - \frac{b}{a}x\right)^m} = \int_0^t ak dt. \quad (10.28)$$

Интеграл в левой части уравнения (10.28) в ряде случаев (например, при $l=m=0$; $l=1, m=0$; $l=2, m=0$; $l=1, m=1$) может быть выражен в аналитической форме, как это показано ниже в пп. 1–3. Использование полученных соотношений для определения частных порядков l и m по известной кинетической кривой $C_A = f(t)$ рассмотрено в п. 4).

1. Реакция нулевого порядка ($l=m=0$). В этом случае скорость реакции не зависит от концентраций реагентов, и уравнение (10.28) принимает вид

$$\int_0^x dx = \int_0^t ak dt.$$

Оба эти интеграла легко находятся и при $a=1$ имеем

$$x = kt. \quad (10.29)$$

Уравнение (10.29) можно переписать через концентрации реагента А:

$$C_A = C_{A0} - kt. \quad (10.30)$$

Это выражение представляет собой уравнение прямой в координатах $C_A - t$, как это показано на рис. 10.3. Константа скорости k может быть найдена как тангенс угла наклона прямой (10.30). Размерность $[k] = \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$.

Важной характеристикой любой односторонней реакции, проводимой в закрытой системе, является время полупревращения $t_{1/2}$ – время, за которое начальная концентрация реагента уменьшается в 2 раза. В случае реакции нулевого порядка

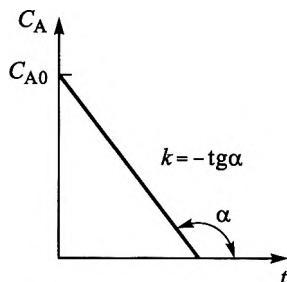


Рис. 10.3. Зависимость концентрации реагента А от времени t для реакции нулевого порядка

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0} - \frac{C_{A0}}{2}}{k} = \frac{C_{A0}}{2k}. \quad (10.31)$$

Таким образом, если значения C_A известны из эксперимента в ряде значений t , то реакцию нулевого порядка можно идентифицировать по прямой линии в координатах $C_A - t$, или по прямой пропорциональности $t_{1/2}$ начальной концентрации реагента.

2. Реакция первого порядка ($l = 1, m = 0$). В реакции первого порядка скорость реакции не зависит от концентрации реагента В. Уравнение (10.28) в этом случае принимает при $a = 1$ следующий вид:

$$\int_0^x \frac{dx}{C_{A0} - x} = \int_0^t k dt. \quad (10.32)$$

Интеграл в левой части (10.32) является «табличным интегралом», т. е. представим в аналитическом виде:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_{A0} - x} = kt. \quad (10.33)$$

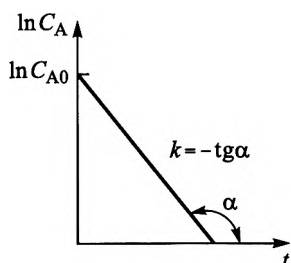


Рис. 10.4. Зависимость логарифма концентрации реагента А от времени t для реакции первого порядка

При выражении x через концентрацию реагента А уравнение (10.33) запишется следующим образом:

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - kt. \quad (10.34)$$

Уравнение (10.34) — это уравнение прямой в координатах $\ln C_A - t$, как это показано на рис. 10.4.

Таким образом, если график зависимости экспериментальных значений логарифмов концентраций реагента А от времени представляет собой прямую линию, то реакция является реакцией первого порядка.

Константа скорости реакции найдется как тангенс угла наклона этой прямой. Размерность $[k] = 1/t$.

Время полупревращения для реакции первого порядка, согласно (10.33), определяется выражением

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (10.35)$$

и не зависит от начальной концентрации реагента А.

3. Реакции второго порядка. Множественное число в заголовке этого пункта появилось из-за того, что при $p = 2$ возможны два варианта уравнения (10.28): а) $l = 2, m = 0$ и б) $l = m = 1$. Рассмотрим их в той же последовательности.

а) уравнение (10.28) при $a = 2$ имеет следующий вид:

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_{A0} - x)^2} = 2 \int_0^t k dt. \quad (10.36)$$

Интеграл в левой части (10.36) — табличный, и ему соответствует аналитическая форма

$$\frac{1}{C_{A0} - x} - \frac{1}{C_{A0}} = 2kt, \quad (10.37)$$

или в более компактном виде

$$\frac{x}{C_{A0}(C_{A0} - x)} = 2kt. \quad (10.38)$$

При переходе в (10.37) к концентрациям получим

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + 2kt. \quad (10.39)$$

Это уравнение прямой в координатах $1/C_A - t$ (рис. 10.5). Константу скорости можно найти по тангенсу угла наклона прямой (10.39). Размерность $[k] = C/t = \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Время полупревращения легко находится из (10.38) при подстановке в него значения $x = C_{A0}/2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2C_{A0}k}. \quad (10.40)$$

Таким образом, для реакции второго порядка по реагенту А время полупревращения зависит как от константы скорости, так и от его начальной концентрации;

б) при $l = m = 1$ уравнение (10.28) принимает следующий вид:

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_{A0} - x)(C_{B0} - (b/a)x)} = \int_0^t ak \, dt. \quad (10.41)$$

Интеграл в левой части (10.41) при $C_{A0} \neq C_{B0}$ и $a \neq b$ находят в аналитической форме путем разложения на элементарные дроби. Однако интегрирование упрощается при $C_{A0} = C_{B0}$ и $a = b = 1$, так как в этом случае (10.41) приводится к уже знакомому виду (10.36), но без двойки в правой части.

Таким образом, интегральная форма кинетического уравнения для реакции

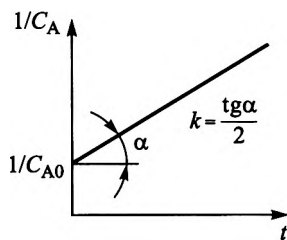


Рис. 10.5. Зависимость обратной концентрации реагента А от времени t для реакции второго порядка типа « $2A \rightarrow \text{продукты}$ »

второго порядка типа « $A + B \rightarrow$ продукты» при равенстве начальных концентраций реагентов имеет вид

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt, \quad (10.42)$$

а время полупревращения дается формулой

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_{A0}k}. \quad (10.43)$$

Если $C_{A0} \neq C_{B0}$ и по-прежнему $a = b = 1$, то результат интегрирования (10.40) запишется следующим образом:

$$\frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln \left[\frac{C_{B0}(C_{A0} - x)}{C_{A0}(C_{B0} - x)} \right] = kt. \quad (10.44)$$

Для обработки экспериментальных данных уравнение (10.44) преобразуют к виду

$$\ln \left[\frac{(C_{A0} - x)}{(C_{B0} - x)} \right] = -\ln \frac{C_{B0}}{C_{A0}} + k(C_{A0} - C_{B0})t. \quad (10.45)$$

Таким образом, если реакция типа « $A + B \rightarrow$ продукты» при $C_{A0} \neq C_{B0}$ идет по второму порядку, то зависимость (10.45) представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $k(C_{A0} - C_{B0})$.

Время полупревращения реагента А в этом случае зависит от обеих начальных концентраций:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(C_{A0} - C_{B0})} \ln \frac{C_{B0}}{2C_{B0} - C_{A0}}. \quad (10.46)$$

Интегральные кинетические уравнения для одностадийной односторонней реакции третьего и других порядков (в том числе дробных) также можно найти исходя из уравнения (10.28). Однако наиболее часто встречающиеся одностадийные реакции – это реакции нулевого, первого и второго порядков, рассмотренные выше в пп. 1, 2 и 3. Интегральные формы кинетических уравнений таких

реакций представлены в табл. 10.1 в трех вариантах независимых переменных: x , C_A и степени превращения α .

В качестве примера использования α в интегральных кинетических уравнениях рассмотрим следующую типовую задачу.

Пример 1. Пусть в реакции второго порядка « $A + B \rightarrow$ продукты» при $C_{A0} = C_{B0} = 2,5$ моль/л за 40 мин прореагировало 25 % реагента $A(t_{0,25})$. Какое время потребуется для того, чтобы прореагировало 80 % реагента A ?

Для решения задачи воспользуемся уравнением (IX), из которого по исходным данным можно найти константу скорости k :

$$k = \frac{\alpha}{t_{0,25} C_{A0} (1 - \alpha)} = \frac{0,25}{40 \cdot 2,5 \cdot 0,75} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ л/ (моль} \cdot \text{мин)}.$$

Таблица 10.1

Интегральные формы кинетических уравнений односторонних реакций нулевого, первого и второго порядков
($x = C_{A0} - C_A$; $\alpha = (C_{A0} - C_A)/C_{A0}$)

Порядок	Реакция	Интегральная форма
0	$A \rightarrow$	$x = kt$ (I)
		$C_A = C_{A0} - kt$ (II)
		$\alpha = kt/C_{A0}$ (III)
1	$A \rightarrow$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_{A0} - x} = kt$ (IV)
		$\ln C_A = \ln C_{A0} - kt$ (V)
		$\ln \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) = kt$ (VI)
2	$A + B \rightarrow C_{A0} = C_{B0}$	$\frac{1}{C_{A0} - x} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$ (VII)
		$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$ (VIII)
		$\frac{1}{C_{A0}(1 - \alpha)} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$ (IX)

При таком значении k время, по истечении которого прореагирует 80 % реагента А, составит:

$$t_{0,8} = \frac{\alpha}{kC_{A0}(1-\alpha)} = \frac{0,8}{3,33 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 0,2} \cong 480 \text{ мин} \cong 8 \text{ ч.}$$

К такому же типу относятся задачи на вычисление степени превращения реагента А по истечении заданного времени t при известной константе скорости.

Пример 2. Пусть константа скорости реакции первого порядка «А → продукты» равна $2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Требуется установить, сколько процентов вещества А прореагирует за время 90 мин?

Для решения воспользуемся уравнением (VI) табл. 10.1. При подстановке в (VI) соответствующих исходных данных найдем

$$2,303 \lg\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = 2 \cdot 10^{-5} \cdot 90 \cdot 60,$$

или $\lg\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = 0,0469$, или $\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = 1,114$. Следовательно, $\alpha \cong 0,1$,

что составит 10 % от исходного количества реагента А.

4. Установление порядка реакции по экспериментальным кинетическим кривым. Нулевой, первый и второй порядки одно-сторонней реакции можно установить путем проверки линейности графика кинетической кривой в координатах $C_A - t$, $\ln C_A - t$, $\frac{1}{C_A} - t$ соответственно.

Для общего случая часто используется метод, основанный на изучении зависимости времени полупревращения от начальной концентрации реагента. В пп. 1, 2 и 3 были приведены выражения $t_{1/2}$ для реакций нулевого, первого и второго порядков. Для реакций типа «А → продукты» с произвольным порядком l по реагенту время полупревращения обратно пропорционально начальной концентрации реагента, взятой в степени $(l-1)$. Поэтому для определения l , в принципе, достаточно знать два значения времени полупревращения $t_{1/2}$ и $t'_{1/2}$ при двух различных начальных концентрациях C_{A0} и C'_{A0} , чтобы определить l из соотношения

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{C'_{A0}}{C_{A0}}\right)^{l-1}. \quad (10.47)$$

Вместо времени полупревращения в (10.47) можно подставлять t_α – время достижения определенной степени превращения α .

Пусть, например, для реакции «A → продукты» измерены $t_{1/2} = 150$ с и $t'_{1/2} = 75$ с при $C_{A0} = 0,51$ моль/л и $C'_{A0} = 1,03$ моль/л. Чтобы найти l для этой реакции, прологарифмируем (10.47):

$$\ln \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = (l-1) \ln \frac{C'_{A0}}{C_{A0}}. \quad (10.48)$$

Подстановка численных значений в (10.48) приводит к следующему равенству:

$$\ln 2 \equiv (l-1) \ln 2,$$

из которого находим $l = 2$.

Для реакции второго порядка при $a = 1$ время полупревращения дается выражением (10.39), из которого можно найти константу скорости для условий данного примера:

$$k = \frac{1}{C_{A0} t_{1/2}} = \frac{1}{0,51 \cdot 150} = 0,013 \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

Для реакции типа «A + B → продукты» время полупревращения также используется для определения частных порядков l и m . Для этого реакцию проводят либо при большом избытке реагента В, либо при большом избытке реагента А. В первом случае можно считать концентрацию реагента В постоянной в ходе реакции, поэтому кинетическое уравнение будет таким же как уравнение для реакции типа «A → продукты»:

$$\frac{dx}{dt} = k'(C_{A0} - x)^l.$$

Здесь константа скорости включает в себя концентрацию реагента В.

Таким образом, при избытке реагента В частный порядок l по веществу А можно найти из уравнения (10.47). Аналогично при избытке реагента А находят порядок m по реагенту В.

10.3. Зависимость скорости реакции от температуры: теория и эксперимент

После выявления зависимости скорости реакции от концентраций реагентов и продуктов следующим шагом в развитии химической кинетики как науки явилось обобщение экспериментальных данных о влиянии температуры на скорость химической реакции. Сначала в 1879 г. Вант-Гофф установил эмпирически, что повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость реакции от двух до четырех раз (*правило Вант-Гоффа*).

Затем более точную зависимость скорости реакции от температуры предложил С. Аррениус (1889) на основе теоретических подходов своего времени. Уравнение Аррениуса устанавливает связь константы скорости с температурой следующим образом:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (10.49)$$

Здесь k_0 – *предэкспоненциальный множитель*; E_a – *энергия активации*. Энергия активации характеризует избыточную, по сравнению со средней, энергию, которой должны обладать молекулы реагентов, чтобы их взаимодействие сопровождалось химической реакцией. Концентрация таких реакционноспособных молекул пропорциональна концентрациям реагентов. Уравнение Аррениуса широко используется для различного рода количественных расчетов температурных эффектов протекания химических реакций. Ряд численных примеров приведен в п. 1.

Дальнейшее развитие химической кинетики связано с разработкой более строгого теоретического обоснования уравнения Аррениуса. В начале XX в. была развита *теория активных соударений*, кратко рассмотренная в п. 2. Во второй половине XX в. (см. п. 3) доминирующее положение заняла *теория активированного комплекса*.

1. В практических химических исследованиях уравнение Аррениуса используется в форме (10.49) или в его логарифмической анаморфозе:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (10.50)$$

которая позволяет найти E_a по тангенсу угла наклона прямой (10.50), построенной в координатах $\ln k - 1/T$ (рис. 10.6). Предэкспоненту k_0 можно найти из какой-либо одной пары значений k и T подстановкой найденного значения E_a в (10.50).

Если известны только константы скорости k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2 , то энергию активации находят из соотношения

$$E_a = \frac{R \ln (k_2/k_1)}{(1/T_1 - 1/T_2)}, \quad (10.51)$$

которое выводится из дифференциальной формы уравнения Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (10.52)$$

Интегрирование (10.52) при $E_a = \text{const}$:

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_a}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (10.53)$$

приводит к следующему конечному результату:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (10.54)$$

В качестве примера использования (10.51) рассмотрим следующую задачу. Пусть известны константы скорости химической реакции второго порядка при температурах 600 и 716 К, равные 0,385 и 16 л/(моль·с) соответственно. Требуется найти энергию активации и предэкспоненту. Подстановка приведенных исходных данных в уравнение (10.51) дает следующее значение для энергии активации:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln (k_2/k_1)}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 716 \cdot 600 \cdot 2,303 \cdot 1,619}{716 - 600} = 114,8 \text{ кДж/моль}.$$

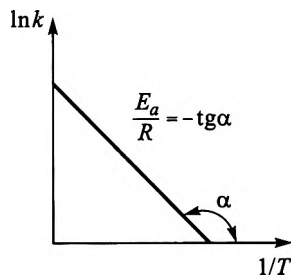


Рис. 10.6. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

Подстановка значений k_2 и T_2 в уравнение (10.50) дает

$$\lg 16,0 = \lg k_0 - \frac{114800}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 716},$$

откуда находим: $k_0 = 3,8$ л/моль·с.

Энергию активации можно также найти, если при двух температурах T_1 и T_2 известны степени превращения α_1 и α_2 и время их достижения: t_1 и t_2 . Например, для реакции первого порядка (см. уравнение VI, табл. 10.1) имеем

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_2 \ln(1 - \alpha_1)}{t_1 \ln(1 - \alpha_2)}. \quad (10.55)$$

Подстановка (10.55) в (10.51) позволяет найти E_a и, напротив, при известных E_a , T_1 и T_2 из уравнения (10.55) можно найти либо t_2 при фиксированных значениях t_1 , α_1 и α_2 , либо α_2 при фиксированных t_1 , t_2 , α_1 .

Если константа скорости известна только при одной температуре T_1 , то константу скорости при другой температуре T_2 в первом приближении можно найти по ранее упомянутому правилу Вант-Гоффа, которое в математической записи имеет вид

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\left(\frac{T_2 - T_1}{10}\right)}, \quad (10.56)$$

где γ – температурный коэффициент скорости ($2 \leq \gamma \leq 4$).

Согласно (10.56), даже при $\gamma = 2$ увеличение температуры на 100 К ведет к росту константы скорости более чем в 1000 раз. Поэтому уравнение можно использовать только при небольших изменениях температуры и вблизи 300 К.

2. Теория активных соударений (ТАС). В ТАС константа скорости химической реакции выражается как произведение частоты соударений молекул реагентов в единице объема в единицу времени на долю молекул, имеющих энергию большую или равную энергии активации E_a .

Согласно кинетической теории газов, частота столкновений для бимолекулярной реакции ($A + B$) дается следующим выражением:

$$Z_{AB} = (8\pi RT/\mu)^{1/2} (r_A + r_B)^2, \quad (10.57)$$

где $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ – приведенная масса реагентов А и В.

Доля молекул dN_E/N , обладающих энергией от E до $E + dE$, дается распределением Больцмана:

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{1}{RT} \exp - \frac{E}{RT} dE. \quad (10.58)$$

Поэтому долю молекул с энергией, превышающей E_a , можно найти интегрированием

$$\int_{N_{E_a}}^{\infty} \frac{dN_E}{N} = \int_{E_a}^{\infty} \frac{\exp(-E/RT) dE}{RT} = \exp - \frac{E_a}{RT}. \quad (10.59)$$

Таким образом, основное уравнение ТАС (Траутс, Льюис, 1918) имеет следующий вид:

$$k = Z \exp (-E_a/RT), \quad (10.60)$$

где Z для бимолекулярной реакции дается уравнением (10.57).

Величина E_a , входящая в (10.60), называется истинной энергией активации в отличие от экспериментально найденной энергии активации по уравнению Аррениуса. На практике они отличаются друг от друга на небольшую величину $1/2 RT$.

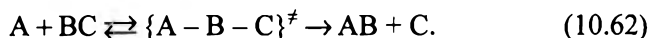
К достоинствам ТАС следует отнести объяснение на молекулярном уровне таких важных характеристик химических реакций, как энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Однако количественные расчеты по уравнению (10.60) лишь для очень немногих реакций дают результаты, близкие к экспериментальным. Обычно константы скорости, найденные по ТАС, оказываются намного большими, чем определенные экспериментально. Поэтому в уравнение (10.60) вводят еще один множитель – *стерический фактор* P , имеющий величину порядка $1 \cdot 10^{-5}$. Все попытки обосновать P в рамках ТАС оказались неудачными и только более общая теория, к рассмотрению которой мы переходим, дает принципиальную возможность его расчета.

3. Теория активированного комплекса (ТАК). В этой теории (Г. Эйринг, М. Поляни, 1935) предложен квантово-механический подход к описанию одностадийной химической реакции на основе понятия «*путь реакции*» как последовательности изменения межатомных расстояний в молекулах реагентов и продуктов.

Рассмотрим, например, реакцию атома А с двухатомной молекулой ВС с образованием продукта АВ и атома С:



Для протекания этой реакции необходимо сближение атома А с молекулой ВС, в ходе которого возникает электронное взаимодействие и потенциальная энергия системы атом + молекула возрастает. Возрастание энергии продолжается вплоть до возникновения переходного состояния – промежуточной конфигурации $\{A - B - C\}^\ddagger$ такой, что из нее получают либо АВ + С, либо ВС + А. Конфигурация $\{A - B - C\}^\ddagger$ и есть *активированный комплекс* данной одностадийной реакции:



Путь реакции – это линия, соединяющая продукты и реагенты на поверхности потенциальной энергии и проходящая через точку, отвечающую энергии активированного комплекса. Схематически путь реакции (10.62) представлен на рис. 10.7 в трех измерениях (а) и на плоскости (б). Точкам П и Р отвечают минимумы

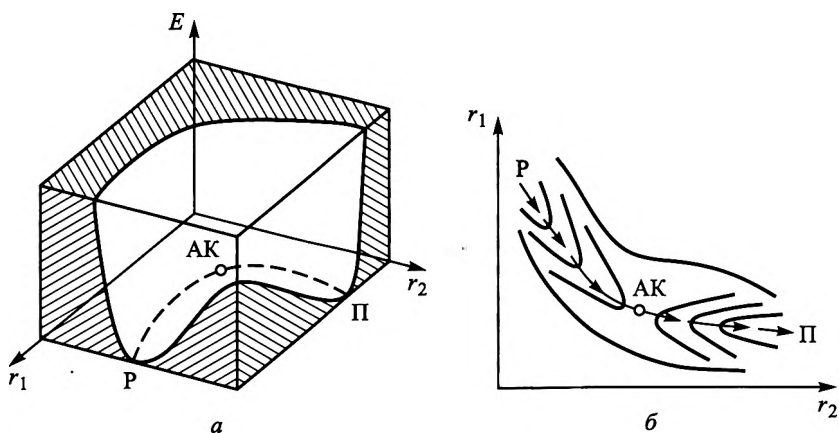


Рис. 10.7. Поверхность потенциальной энергии (а) и контурная диаграмма поверхности (б) для реакции $A + BC \rightarrow \{A - B - C\}^\ddagger \rightarrow AB + C$:

П – продукты; Р – реагенты; АК – активированный комплекс; r_1 – расстояние между А и ВС; r_2 – расстояние между АВ и С

потенциальной энергии двухатомных молекул ВС и АВ соответственно. Путь реакции на контурной диаграмме (б) проходит по «долине реагентов» до «перевала» – активированного комплекса (АК) – и затем – вниз по «долине продуктов».

Такого рода картина химического превращения в последние годы подтверждена прямыми экспериментальными исследованиями. Так, в 1999 г. Нобелевская премия по химии была присуждена А. Зевайлу за исследования переходных состояний в химических реакциях с использованием ультракоротких импульсов лазерного излучения.

Изменение потенциальной энергии вдоль пути реакции (говорят также «вдоль координаты реакции») удобно представить на энергетической диаграмме, как это показано на рис. 10.8. Точка перевала $\{A-B-C\}^\ddagger$ на пути реакции является точкой максимума потенциальной энергии. Разность высот, отвечающих точкам Р, П и АК, представляет собой соответственно энергии активации: E_{+a} – прямой и E_{-a} – обратной реакции (10.62). Разность энергий активации прямой E_{+a} и обратной E_{-a} определяет тепловой эффект реакции:

$$\Delta_r H = E_{+a} - E_{-a}. \quad (10.63)$$

Если $E_{+a} < E_{-a}$, то реакция будет экзотермической и, напротив, если $E_{+a} > E_{-a}$, то реакция эндотермическая.

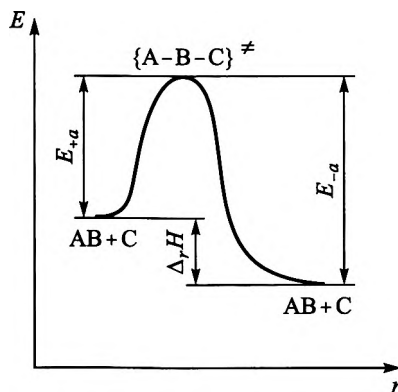


Рис. 10.8. Энергетическая диаграмма экзотермической реакции $A + BC \rightarrow \{A-B-C\}^\ddagger \rightarrow AB + C$:

r – расстояние вдоль пути реакции; E_{+a} – энергия активации прямой реакции; E_{-a} – энергия активации обратной реакции

Таким образом, введение представлений о поверхности потенциальной энергии, активированном комплексе и пути реакции показывает принципиальную возможность построения теории, позволяющей рассчитать скорость реакции на основе свойств молекул реагентов – *теории активированного комплекса*, которую иногда также называют *теорией абсолютных скоростей реакций*. В настоящее время такого рода расчеты можно выполнить только для самых простых молекул (водород, йодистый водород и др.). Однако при ряде упрощающих предположений теория применима и к достаточно сложным случаям.

Наиболее простой вариант ТАК возникает при термодинамическом подходе, который предполагает, что между реагентами и активированным комплексом существует термодинамическое равновесие. В этом случае константа скорости реакций типа (10.61) содержит три фактора: энергию активации E_a , энтропию активации ΔS^\ddagger и трансмиссионный коэффициент χ :

$$k = \chi \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (10.64)$$

Здесь N_A – постоянная Авогадро; h – постоянная Планка. Трансмиссионный коэффициент χ учитывает вероятность превращения активированного комплекса в молекулу продукта.

Сравнение (10.64) с основным уравнением ТАС, включающем стерический множитель P :

$$k = PZ \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (10.65)$$

показывает, что величине Z соответствует примерно равная ей величина $\chi \frac{RT}{N_A h}$. В то же время стерическому множителю P в

(10.65) соответствует величина $\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$.

Уравнение (10.64) объясняет также существование быстрых реакций с большими энергиями активации и медленных – с малыми энергиями активации. Это обусловлено экспоненциальной зависимостью констант скорости от энтропии активации: если

$\Delta S^* \gg 1$, то реакция идет быстро и при $E_a \gg 1$, и, напротив, если $\Delta S^* \ll 1$, то реакция будет медленной и при $E_a \approx 0$.

10.4. Кинетика цепных реакций

Цепные реакции – широко распространенная группа химических превращений, протекающих в газообразных, жидких и твердых фазах. Цепными, например, являются реакции взаимодействия водорода и органических соединений с кислородом и галогенами. Характерной особенностью цепных реакций является их многостадийность, поэтому сначала нужно остановиться на общих вопросах кинетики многостадийных реакций (п. 1). Собственно цепные реакции будут рассмотрены в п. 2.

1. Многостадийные реакции. Большинство химических превращений не могут протекать в виде одностадийных реакций из-за высокой энергии активации, присущих прямому переходу реагентов в продукты через активированный комплекс. Поэтому они, как правило, реализуются в форме сложных многостадийных реакций, включающих высокоактивные *промежуточные вещества* (X_i), возникающие в ничтожных количествах и исчезающие в ходе химического превращения.

Рассмотрим, например, химическое превращение, стехиометрическое уравнение которого имеет вид



Энергетическая диаграмма этого химического превращения как одностадийной реакции будет характеризоваться одной энергией активации $E_{+a}(1)$ (рис. 10.9). Если значение $E_{+a}(1)$ достаточно велико, то при температурах существования реагентов продукт D практически не образуется. Однако в случае возможности образования промежуточного вещества X из реагента A (или B) химическое превращение (10.66) может осуществиться в результате протекания двух одностадийных реакций:



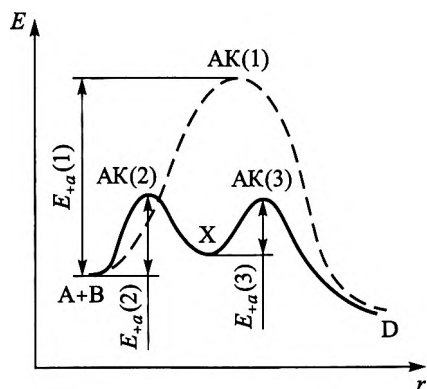


Рис. 10.9. Энергетическая диаграмма реакции типа $A + B \rightarrow D$ в отсутствие промежуточного вещества X (пунктир) и в случае образования X (сплошная линия). (AK(1) – активированный комплекс в отсутствии X ; AK(2) и AK(3) – активированные комплексы в случае образования X ; r – расстояние вдоль пути реакции)

В сумме стадии (10.67) и (10.68) полностью характеризуют химическое превращение (10.66), так как промежуточное вещество X при суммировании этих стадий сокращается. В то же время энергетическая диаграмма двухстадийного процесса существенным образом изменяется (см. рис. 10.9): вместо одного высокого энергетического барьера $E_{+a}(1)$ появляются два гораздо меньших, $E_{+a}(2)$ и $E_{+a}(3)$, присущих стадиям (10.67) и (10.68). Ввиду экспоненциальной зависимости скорости реакции от энергии активации стадии (10.67) и (10.68) будут протекать даже при незначительных концентрациях X .

На рис. 10.9 четко видно различие между активированным комплексом и промежуточным веществом: переходному состоянию соответствует максимум энергии на координате реакции, а промежуточному веществу – минимум. Активированный комплекс невозможно отделить от реагентов и продуктов, тогда как промежуточные вещества могут быть выделены в чистом виде.

Кинетические уравнения многостадийных реакций выводят, исходя из предположения, что каждая стадия сложной реакции является молекулярной и подчиняется закону действующих масс. Поскольку в эксперименте измеряются только концентрации реа-

гентов и продуктов, то для исключения концентраций промежуточных веществ из итоговых уравнений используют *приближение квазистационарных концентраций* промежуточных веществ, согласно которому скорость накопления и расходования промежуточного вещества равна нулю (т. е. $dC_X/dt \approx 0$) практически сразу же после начала реакции. Это приближение предложено в начале XX в. М. Боденштейном и было в дальнейшем развито Н.Н. Семёновым.

Применительно к стадиям (10.67) и (10.68) скорость изменения концентрации промежуточного вещества X алгебраически складывается из скорости его образования в прямой реакции (10.67) и скоростей его расходования в обратных реакциях (10.67) и (10.68):

$$\frac{dC_X}{dt} = k_{+1}C_A - k_{-1}C_X - k_{+2}C_XC_B. \quad (10.69)$$

Согласно приближению квазистационарности, можно приравнять правую часть (10.69) нулю и выразить C_X через измеряемые концентрации C_A и C_B :

$$C_X = \frac{k_{+1}C_A}{(k_{-1} + k_{+2}C_B)}. \quad (10.70)$$

Тогда кинетическое уравнение реакции (10.66), протекающей через две стадии (10.67) и (10.68), будет иметь следующий вид:

$$r = \frac{dC_D}{dt} = k_{+2}C_XC_B = \frac{k_{+1}k_{+2}C_AC_B}{(k_{-1} + k_{+2}C_B)}. \quad (10.71)$$

Если при экспериментальном изучении реакции (10.66) получено эмпирическое кинетическое уравнение типа

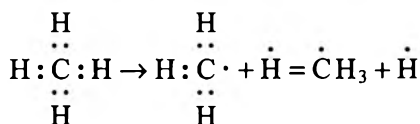
$$r = \frac{0,7C_AC_B}{1 + 2C_B}, \quad (10.72)$$

то можно считать, что реакции (10.67) и (10.68) представляют механизм реакции (10.66).

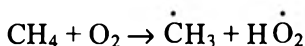
Механизм реакции – это совокупность молекулярных одностадийных реакций как односторонних, так и двусторонних, алгебраи-

ческая сумма которых дает стехиометрическое уравнение химического превращения, не содержащее промежуточных веществ. Механизм реакции нельзя вывести, исходя из экспериментально установленного кинетического уравнения, но можно предположить механизм реакции и вывести соответствующее этому механизму теоретическое кинетическое уравнение. Сопоставление этих двух уравнений позволяет судить либо о правильности предложенного механизма, либо о необходимости его пересмотра. С современной точки зрения химическая кинетика – это не только учение о скоростях, но, главным образом, и о механизме химических реакций. «Прозрение внутренних причин явлений по их внешним проявлениям, – говорил академик Я.Б. Зельдович, – может быть и есть самое важное, самое дорогое и увлекательное во всей науке». Это высказывание полностью относится и к химической кинетике.

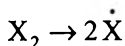
2. Цепные реакции – это многостадийные химические превращения, в которых промежуточными веществами являются свободные атомы и радикалы (структурные фрагменты молекул), имеющие некомпенсированную валентность (неспаренные электроны). Такого рода промежуточные вещества появляются в результате *гомолитического разрыва* межатомных двухэлектронных связей в молекулах органических и неорганических соединений при термическом или радиационном воздействии. Например, молекула метана при гомолитическом распаде образует свободный метильный радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и свободный атом $\dot{\text{H}}$ по следующей схеме:



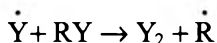
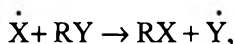
Здесь свободные атомы и радикалы обозначены точкой над символом элемента. Метильный радикал может образоваться и в реакциях между двумя молекулами:



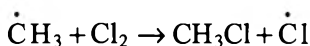
Механизм цепной реакции обязательно включает в себя стадию образования свободного радикала $\dot{\text{X}}$, которая называется стадией *зарождения цепи*, например, по реакции:



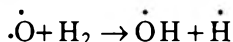
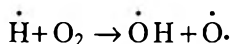
Далее в механизм должны быть включены стадии *продолжения цепи* при взаимодействии радикала \dot{X} с нерадикалом RY :



Если на этой стадии не происходит увеличения общего количества радикалов, то цепная реакция называется *неразветвленной*. Конкретный пример:



Цепные реакции, у которых на стадии продолжения цепи происходит увеличение числа свободных радикалов, называются *разветвленными*. Конкретный пример – горение водорода:



В первой реакции на одну исчезающую свободную валентность появляются три – одна у свободного гидроксила и две – у атома кислорода (бирадикал кислорода). На второй стадии исчезает одна двухвалентная частица и образуются две одновалентные.

Ниже будут рассмотрены лишь более простые – неразветвленные – цепные реакции. Отметим только, что единственный российский нобелевский лауреат по химии академик Н.Н. Семенов получил эту премию за пионерские исследования разветвленных цепных реакций.

Наконец, еще одна необходимая стадия – это стадия *обрыва цепи* в результате гибели \dot{X} и других свободных радикалов за счет реакций между ними (*рекомбинация*) или реакции обратной зарождению цепи. Поскольку концентрация радикалов много ниже концентрации реагентов и продукта, то столкновение радикалов с нерадикалами (*продолжение цепи*) гораздо более вероятно, чем столкновение радикалов между собой (обрыв цепи). Поэтому между процессами зарождения и обрыва цепи произойдет большое число реакций продолжения цепи. В типичных цепных реакциях образование одного свободного радикала приводит к образованию

нескольких тысяч молекул продукта, прежде чем произойдет обрыв цепи.

После составления механизма цепной реакции как совокупности стадий зарождения, продолжения и обрыва цепи ему можно поставить в соответствие кинетическое уравнение образования продукта реакции путем использования приближения квазистационарных концентраций промежуточных веществ (§ 10.4, п. 1). В качестве конкретного примера механизма неразветвленной цепной реакции приведем механизм бромирования водорода, стехиометрическое уравнение которого имеет вид



В 1906 г. Боденштейн и Линд экспериментально получили следующее уравнение для скорости образования HBr при температуре 500 К:

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{kC_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k_1 \left[C_{\text{HBr}} / C_{\text{Br}_2} \right]}. \quad (10.74)$$

Для объяснения этого результата позднее был предложен следующий механизм:



Этот механизм имеет все характерные особенности неразветвленной цепной реакции. Обратимая стадия (10.75) представляет как стадию зарождения цепи (прямая реакция), так и стадию обрыва цепи (обратная реакция). Прямая реакция стадии (10.76) и стадия (10.77) – это стадии продолжения цепи. Обратная реакция стадии (10.76) носит специальное название *стадии ингибирования*, в которой свободный радикал атакует молекулу продукта.

Применяя приближения стационарных концентраций к C_{Br} и C_{H} , получим

$$\frac{dC_{\text{Br}}}{dt} = 2k_{+1}C_{\text{Br}_2} - k_{+2}C_{\text{Br}}C_{\text{H}_2} + k_{+3}C_{\text{H}}C_{\text{Br}_2} +$$

$$+ k_{-2}C_{\text{H}}C_{\text{HBr}} - 2k_{-1}C_{\text{Br}_2} = 0,$$

$$\frac{dC_{\text{H}}}{dt} = k_{+2}C_{\text{Br}}C_{\text{H}_2} - k_{+3}C_{\text{H}}C_{\text{Br}_2} - k_{-2}C_{\text{H}}C_{\text{HBr}} = 0. \quad (10.79)$$

Здесь k_{+1} , k_{+2} , k_{+3} – константы скорости прямых и обратных реакций ((10.75)–(10.77)) соответствующих стадий.

Уравнения (10.78) и (10.79) позволяют выразить C_{Br} и C_{H} через концентрации реагентов и продуктов:

$$C_{\text{Br}} = \left(\frac{k_{+1}}{k_{-1}} \right)^{1/2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}, \quad (10.80)$$

$$C_{\text{H}} = \frac{k_{+2} \left(\frac{k_{+1}}{k_{-1}} \right)^{1/2} C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}}{k_{+3} C_{\text{Br}_2} + k_{-2} C_{\text{HBr}}}. \quad (10.81)$$

Подстановка этих выражений в уравнение для скорости образования HBr дает в итоге следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{2k_{+2}k_{+3} \left(\frac{k_{+1}}{k_{-1}} \right)^{1/2} C_{\text{Br}_2}^{3/2} C_{\text{H}_2}}{k_{+3} C_{\text{Br}_2} + k_{-2} C_{\text{HBr}}}, \quad (10.82)$$

которое легко приводится к виду (10.74).

10.5. Каталитические реакции

Каталитические реакции – это многостадийные химические превращения, идущие в присутствии *катализатора* – вещества, многократно вступающего в химические взаимодействия с участниками реакции и восстанавливающего свой химический состав после каждого цикла образования и уничтожения промежуточных веществ. В отличие от цепных реакций, рассмотренных в § 10.4 п. 2, в которых промежуточные соединения образуются в результате воздействия (инициирования) на реагенты, в каталитических ре-

акциях промежуточные вещества создаются с помощью катализатора. Появление же промежуточных веществ открывает новый более эффективный путь реакции, как это уже обсуждалось в § 10.4, п. 1).

Обычно в присутствии катализатора происходит ускорение потенциально осуществимой химической реакции, скорость которой в отсутствие катализатора может быть практически равна нулю из-за высокой энергии активации. Однако, поскольку катализатор не включается в стехиометрическое уравнение реакции, он не может изменить константу химического равновесия и ускоряет как прямую, так и обратную реакции. Далеко не каждое химическое вещество может являться катализатором, поэтому проблема подбора конкретного катализатора для конкретной реакции является одной из основных задач в химии и химической технологии. Достаточно сказать, что более 70 % продукции химической промышленности производится с помощью каталитических реакций (серная кислота, аммиак, метанол, водород и др.). Огромную роль каталитические процессы играют и при нефтепереработке (каталитический крекинг). В последние годы массовый характер приобретает каталитическая очистка выхлопных газов автотранспорта.

Явление катализа как ускорение медленно протекающей химической реакции в присутствии отличного от продуктов и реагентов вещества – катализатора – широко распространено в живых организмах в форме *ферментативных реакций*, которые ускоряются с помощью биокатализаторов – *ферментов*. Ферменты представляют собой белковые молекулы, которые в зависимости от типа катализируемой реакции либо сами выполняют функции катализатора, либо работают в комплексе с ионом металла. Например, пищеварительные ферменты трипсин и химотрипсин, выделяемые поджелудочной железой, являются чисто белковыми катализаторами, а фермент каталаза, катализирующий разложение пероксида водорода в случае его появления в организме, содержит связанные с белком органические молекулы, содержащие ион железа.

Наконец, катализ, оказывается, может проявиться и в математике. Вот какой арифметической задачей пояснял действие ферментов известный шведский биохимик К. Линдерстрем-Ланг.

Умер старый араб, оставив троим сыновьям наследство, состоящее из 17 белых верблюдов. По завещанию старший сын должен был получить половину верблюдов, средний – треть и младший – одну девятую часть наследства. Пока сыновья мучались над проблемой, как исполнить волю отца (17 верблюдов ни пополам, ни на три части, ни на девять частей не делятся), мимо них проезжал дервиш на черном верблюде. Братья обратились к нему за помощью. И дервиш сказал: «Элементарно, мусульмане! Я дарю вам своего верблюда, а вы попробуйте разделить наследство». У братьев оказалось 18 верблюдов и все разрешилось: старший сын получил половину (9), средний – треть (6) и доля младшего составила 2 верблюда. Но $9 + 6 + 2 = 17$, так что после дележа оказался лишним черный верблюд дервиша. И дервиш сказал: «Отдайте обратно моего верблюда за то, что я помог разделить вам наследство». Братья так и поступили.

Сказка ложь, да в ней намек: этот черный верблюд и подобен ферменту. Он сделал возможным такой процесс, который без него был бы невыполним, а сам не изменился.

Количественное описание каталитических реакций основано на теории многостадийных реакций, изложенной ранее в § 10.4, п. 1. При этом различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*.

1. Гомогенный катализ. В этом случае реагенты, продукты и катализатор находятся в одном фазовом состоянии (обычно в жидкой фазе). Это, в основном, катализ комплексами *d*-металлов и ферментами.

Простейший механизм гомогенного катализа был предложен Л. Михаэлисом и М. Ментен (1913) на примере ферментативных реакций. В этих реакциях исходный реагент (субстрат) *S* под действием фермента *E* образует продукт *P*, и, как было установлено экспериментально, скорость реакции $S \rightarrow P$ подчиняется кинетическому уравнению:

$$r = \frac{kC_{E0}C_S}{K + C_S}, \quad (10.83)$$

где *k* и *K* – константы.

Для объяснения кинетического уравнения (10.83) Михаэлис и Ментен предложили следующий двухстадийный механизм ферментативных реакций:



Здесь ES – комплекс субстрата и фермента является промежуточным веществом и к нему можно применить приближение стационарных концентраций (см. § 10.4):

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = k_{+1}C_EC_S - k_{-1}C_{ES} - k_{+2}C_{ES} = 0, \quad (10.86)$$

где k_1, k_2 – константы скорости реакций соответствующих стадий (10.84) и (10.85).

В этом уравнении две неизмеряемые концентрации C_E и C_{ES} . Однако они связаны между собой уравнением материального баланса для фермента:

$$C_{E0} = C_E + C_{ES}. \quad (10.87)$$

С использованием (10.87) уравнение (10.86) можно представить в следующем виде:

$$k_{+1}C_S(C_{E0} - C_{ES}) - k_{-1}C_{ES} - k_{+2}C_{ES} = 0, \quad (10.88)$$

которое дает для концентрации промежуточного вещества уравнение

$$C_{ES} = \frac{k_{+1}C_{E0}C_S}{k_{+1}C_S + k_{-1} + k_{+2}}. \quad (10.89)$$

Таким образом, исходя из механизма (10.84) – (10.85) для скорости реакции $S \rightarrow P$, получим

$$r = k_{+2}C_{ES} = \frac{k_{+2}C_{E0}C_S}{C_S + (k_{-1} + k_{+2})/k_{+1}}. \quad (10.90)$$

Кинетическое уравнение (10.90) по форме полностью совпадает с эмпирическим уравнением (10.83). Стоящее в знаменателе (10.90) отношение констант скорости носит название константы Михаэлиса:

$$K_M = (k_{-1} + k_{+2})/k_{+1}. \quad (10.91)$$

Типичное значение K_M для ферментативных реакций составляет $5 \cdot 10^{-3} \dots 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л и обычно $K_M \gg C_{E0}$.

Конечно, механизм Михаэлиса–Ментен самый простой из возможных, но и более сложные механизмы также можно исследовать в рамках приближения стационарных концентраций.

2. Гетерогенный катализ. К этому типу катализа относятся реакции, идущие на поверхности твердых тел, а реагенты находятся в газовой или жидкой фазах. Подавляющее большинство промышленных химических процессов осуществляются как гетерогенно-каталитические (синтез аммиака на железе, синтез метанола на оксидных катализаторах, получение водорода из метана и водяного пара на никеле и др.). Промежуточными веществами в гетерогенном катализе являются адсорбированные на поверхности раздела молекулы реагентов, образующие достаточно прочные поверхностные соединения. В отличие от физической безактивной адсорбции при катализе имеет место *хемосорбция*, характеризующаяся значительной теплотой адсорбции и в ряде случаев наличием энергии активации.

Хемосорбцию можно рассматривать в первом приближении как двустороннюю химическую реакцию между газообразным реагентом А и активным центром на поверхности катализатора z:



где zA – поверхностное промежуточное соединение. Равновесие при хемосорбции, как обычно, можно характеризовать константой равновесия K :

$$\frac{C_{zA}}{C_A C_z} = K.$$

Концентрацию C_A можно заменить равновесным давлением p_A и K – на a :

$$\frac{C_{zA}}{p_A C_z} = a. \quad (10.93).$$

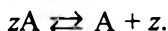
Концентрация C_{zA} представляет долю занятых адсорбционных участков (z), а C_z – долю свободных участков. Поэтому концентрации C_z и C_{zA} связаны между собой соотношением

$$C_z + C_{zA} = 1. \quad (10.94)$$

Решая совместно (10.93) и (10.94), получим следующее выражение для концентрации C_{zA} :

$$C_{zA} = \frac{ap_A}{1 + ap_A} = \frac{p_A}{p_A + b}, \quad (10.95)$$

где $b = 1/a$ – константа равновесия процесса:



Выражение (10.95) носит название *изотерма адсорбции Ленгмюра*. В случае адсорбции нескольких газообразных компонентов можно считать, что (10.95) соблюдается для каждого компонента, если вместо p использовать парциальное давление p_i и индивидуальную для каждого компонента константу адсорбции a_i . Например, при адсорбции двух компонентов А и В вместо (10.94) нужно использовать уравнение

$$C_z + C_{zA} + C_{zB} = 1, \quad (10.96)$$

и для поверхностных концентраций C_{zA} и C_{zB} будут справедливы следующие формы изотермы Ленгмюра:

$$C_{zA} = \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A + a_B p_B}, \quad (10.97)$$

$$C_{zB} = \frac{a_B p_B}{1 + a_A p_A + a_B p_B}. \quad (10.98)$$

Вывод кинетического уравнения многостадийной гетерогенной каталитической реакции основывается на применении закона действующих масс к каждой стадии реакции и подстановке вместо концентраций поверхностных соединений их выражений типа (10.97). Например, для простейшего случая гетерогенной каталитической реакции



Скорость образования продукта D будет определяться концентрацией C_{zA} :

$$\frac{dD}{dt} = k_{+2} C_{zA}. \quad (10.101)$$

При подстановке (10.95) в (10.101) получим

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_{+2} p_A}{(p_A + b)}. \quad (10.102)$$

Сходство (10.102) с уравнением Михаэлиса–Ментен из п. 1 обусловлено как сходством механизмов, так и использованием и в том, и другом случае уравнения сохранения катализатора типа (10.94). Отметим также, что при рассмотрении гетерогенного катализа не потребовалось приближение стационарных концентраций, так как мы исходили из условия адсорбционного равновесия между адсорбированными и газообразными молекулами.

Конечно, механизмы реальных гетерогенных каталитических реакций гораздо сложнее двухстадийного механизма (10.99) – (10.100) и вывод кинетического уравнения представляет трудную математическую задачу. Кроме того, как и для всякой гетерогенной реакции, дополнительно с процессом адсорбции и химическими реакциями на поверхности катализатора необходимо учитывать такие внешнедиффузионные процессы, как подвод реагентов к поверхности раздела фаз и отвод продуктов от поверхности (см. § 10.1). В случае гетерогенного катализа важную роль играет также диффузия в порах катализатора (внутридиффузионная задача). Все эти особенности гетерогенного катализа выдвигают его на передний край теоретических и прикладных исследований в химии и химической технологии.

В нашей стране большой вклад в изучение гетерогенного катализа внесли академик Г.К. Боресков и его школа (К.И. Замараев, А.И. Горбунов, А.П. Дзисяк, В.В. Поповский, В.С. Музыкантов и др.), соратники М.Г. Слинько, Р.А. Буянов. Теория промежуточных веществ в катализе разработана в трудах академика А.А. Баландина, Н.И. Кобозева, М.И. Темкина и О.В. Крылова.

Задачи для самостоятельного решения

10.1. Скорость образования вещества D в реакции $2A \rightarrow 2D + E$ равна $2 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с). Чему равна скорость реакции и скорость расходования вещества A?

10.2. Реакция второго порядка $A + B \rightarrow D + E$ проводится в растворе с начальными концентрациями $C_{A0} = C_{B0} = 0,06$ моль/л. Через 30 мин концентрация вещества А уменьшилась до 0,025 моль/л. Рассчитайте константу скорости этой реакции.

Указание: используйте уравнение VIII, табл. 10.1.

10.3. Рассчитайте изменение константы скорости реакции, имеющей энергию активации 100 кДж/моль, при увеличении температуры от 300 до 400 К.

Указание: используйте уравнение (10.54).

ЧАСТЬ III

РАСТВОРЫ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Мы живем в мире смесей. Воздух, которым мы дышим, пища, которую мы едим, вода, которую мы пьем, – все это смеси, содержащие большое число различных химических соединений. Неудивительно, что и трудовая деятельность человека в той или иной степени связана с целенаправленной переработкой твердых, жидких и газообразных смесей. В ходе такой переработки смесь, как правило, изменяет свой состав – относительное содержание образующих смесь компонентов. Изменение состава, как мы видели в гл. 9, возможно при протекании химической реакции либо при осуществлении специфических процессов разделения, основанных на использовании различных фазовых равновесий в смесях. Если химические реакции преобразуют некоторые компоненты исходной смеси в новые химические соединения, то процессы разделения направлены на удаление из исходной смеси нежелательных химических соединений (очистка) либо на получение отдельных фракций исходной смеси, содержащих одну группу компонентов и не содержащих других компонентов (фракционирование).

Обилие важных прикладных задач, связанных с переработкой смесей, способствовало развитию соответствующей теории. В этой связи прежде всего нужно остановиться на классификации смесей. Так, под смесью можно понимать смесь разных порошков, эмульсии жидкостей, наконец, просто совокупность черных и белых шаров. Говорят также «смесь газов», хотя очевидно, что в этом случае в отличие от предыдущих примеров, которые можно назвать механическими или гетерогенными смесями, газовая смесь однородна, или гомогенна. Именно гомогенность – полная перемешиваемость на молекулярном уровне – является отличительной чертой обширного класса жидких и твердых смесей, называемых растворами. К этому классу относятся, например, раствор спирта в воде, раствор йода в спирте и др. Гораздо реже встречаются твердые растворы,

когда два вещества образуют общую кристаллическую решетку или смешанный кристалл, в котором узлы (междоузлия) решетки заняты частично атомами (молекулами) одного вещества, частично – атомами другого. Далее в гл. 11–13 рассмотрены как общие принципы термодинамической теории жидких и твердых растворов, так и их приложения к конкретным типам химических процессов в растворах электролитов (гл. 14). В гл. 15 кратко рассмотрены коллоидные растворы – представители гетерогенных смесей, содержащих очень мелкие частицы (1...100 нм).

Глава 11

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Наибольшим достижением в области теории растворов было бы такое положение дел, когда мы имели бы возможность рассчитать свойства раствора, исходя только из известных свойств составляющих его чистых компонентов. Однако в настоящее время в общем случае мы далеки от такого положения и можем прогнозировать свойства лишь небольшого класса так называемых *идеальных* растворов. Суть состоит в том, что экспериментальное изучение свойств чистых веществ дает информацию о силах взаимодействия между одинаковыми молекулами или другими формульными единицами вещества, в то время как свойства растворов зависят и от сил взаимодействия между разнородными молекулами. Некоторые из этих сил были рассмотрены в гл. 4, но в полном объеме информация о потенциале межмолекулярного взаимодействия в растворах пока отсутствует. Теория растворов, исходя из анализа межмолекулярного взаимодействия и термодинамических представлений, описывает и объясняет свойства растворов после того, как они измерены экспериментально. Минимальные сведения по термодинамике растворов приведены в §§ 11.1 и 11.2. Следует особо подчеркнуть, что это именно минимальные сведения, в то время как полная термодинамическая теория растворов является сложной, интенсивно разрабатываемой научной дисциплиной.

11.1. Идеальные растворы

В рамках термодинамического подхода (см. гл. 8 и 9) состояние любого компонента i в гомогенной фазе многокомпонентной системы, в том числе и в растворах, характеризуется его химическим потенциалом μ_i – величиной, зависящей как от количества данного компонента в растворе, так и от степени взаимодействия молекул этого компонента со всеми молекулами, находящимися в растворе.

Раствор называется идеальным, если химический потенциал каждого компонента линейно зависит от логарифма молярной доли X_i этого компонента:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T, p) + RT \ln X_i, \quad (11.1)$$

где $\mu_i^{\circ}(T, p)$ – значение химического потенциала компонента в его «стандартном» состоянии (функция только температуры T и давления p); X_i – молярная доля компонента i в растворе, которая по определению (см. Введение, § 3) равна отношению числа молей данного компонента к полному числу молей всех компонентов, составляющих раствор.

В зависимости от выбора стандартного состояния различают:

а) «совершенные» идеальные растворы, для компонентов которых

$$\mu_i^{\circ} = \mu_i^{\circ}, \quad (11.2)$$

где μ_i° – химический потенциал чистого компонента (при температуре и давлении раствора), находящегося в том же агрегатном состоянии, что и раствор (жидкость, твердое тело);

б) *предельно разбавленные идеальные растворы*, для которых соотношение (11.2) справедливо лишь для компонента, молярная доля которого близка к единице (этот компонент имеет специальное название – растворитель – и для него $i = 1$), а для других компонентов μ_i° представляет собой значение химического потенциала i -го компонента, экстраполированное к его концентрации $X_i = 1$ при постоянных T и p .

Выражения (11.1) и (11.2) определяют все свойства совершенного идеального раствора (свойства предельно разбавленных растворов будут рассмотрены в гл. 12). Действительно, химический потенциал μ_i – это частный случай парциальной молярной величины (ПМВ) – производной экстенсивного термодинамического свойства раствора (объема, энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) по числу молей этого компонента n_i (см. гл. 7). По существу, ПМВ – это доля соответствующей экстенсивной величины, которая приходится на 1 моль i -го компонента раствора. Объем 1 моль раствора с использованием ПМВ – парциального молярного объема \bar{V}_i – запишется в виде

$$V = \sum_i X_i \bar{V}_i, \quad (11.3)$$

где $\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T, p, \{n_j, j \neq i\}}$.

Химический потенциал как производная энергии Гиббса по числу молей i -го компонента при постоянных T и p связан с другими ПМВ парциальным объемом \bar{V}_i , парциальной энтропией \bar{S}_i и парциальной энтальпией \bar{H}_i следующими соотношениями:

$$\bar{V}_i = (\partial \mu_i / \partial p)_{T, \{n_j, j \neq i\}}, \quad (11.4)$$

$$\bar{S}_i = -(\partial \mu_i / \partial T)_{p, \{n_j, j \neq i\}}, \quad (11.5)$$

$$\bar{H}_i = \mu_i - T(\partial \mu_i / \partial T)_{p, \{n_j, j \neq i\}}. \quad (11.6)$$

Для идеального раствора, согласно (11.1) и (11.2), имеем

$$\bar{V}_i = (\partial \mu_i / \partial p)_{T, \{n_j, j \neq i\}} = (\partial \mu_i^\circ / \partial p)_T = V_i^\circ, \quad (11.7)$$

где верхний индекс « \circ » относится к чистому i -му компоненту;

$$\bar{S}_i = -(\partial \mu_i / \partial T)_{p, \{n_j, j \neq i\}} = (\partial \mu_i^\circ / \partial T)_p + R \ln X_i = -S_i^\circ + R \ln X_i, \quad (11.8)$$

$$\bar{H}_i = \mu_i - T\bar{S}_i = \mu_i^\circ - TS_i^\circ = H_i^\circ. \quad (11.9)$$

Таким образом, объем V и энтальпия H идеального раствора аддитивно складываются из соответствующих величин, относящихся к чистым компонентам, а энтропия S отличается на величину изменения энтропии при смешении. Например, для 1 моль бинарного (содержащего два компонента) жидкого раствора имеем

$$V = X_1 V_1^\circ + X_2 V_2^\circ.$$

Поэтому изменение объема ΔV при образовании 1 моль идеального раствора, которое будем обозначать используя верхний индекс «м» — V^m , равно нулю:

$$\Delta V = V^m = 0; \quad (11.10)$$

аналогично для энтальпии

$$H = X_1 H_1^\circ + X_2 H_2^\circ,$$

$$\Delta H = H^m = 0; \quad (11.11)$$

для энтропии

$$S = (X_1 S_1^\circ + X_2 S_2^\circ) - R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2),$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = S^m = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2). \quad (11.12)$$

Согласно (11.12), изменение энтропии при смешивании компонентов в случае идеального раствора не зависит от химической природы компонентов и представляет собой универсальную функцию состава. На рис. 11.1, а представлен график зависимости S^m от концентрации X_2 (в бинарном растворе $X_1 + X_2 = 1$). Изменение энтропии при образовании раствора $S^m > 0$, так как при любом X значение $\ln X < 0$.

Изменение энергии Гиббса при смешивании G^m также не зависит от химической природы компонентов идеального раствора. Действительно, энергия Гиббса 1 моль идеального раствора описывается уравнением

$$G = X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2 = (X_1 \mu_1^\circ + X_2 \mu_2^\circ) + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2).$$

Поэтому для G^m получим

$$\Delta_{\text{mix}} G = G^m = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2). \quad (11.13)$$

График функции G^m приведен на рис. 11.1, б.

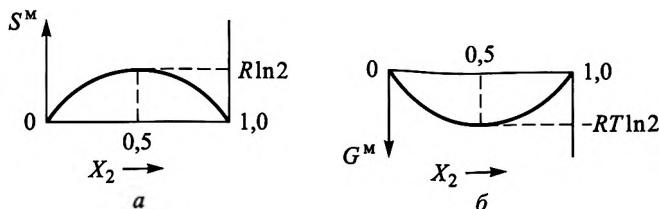


Рис. 11.1. Энтропия смешения (а) и энергия Гиббса (б) идеального бинарного раствора в зависимости от молярной доли второго компонента X_2

Еще одной характеристикой идеальных растворов является простая зависимость от состава парциальных давлений p_i паров его компонентов над раствором – закон Рауля (1877):

$$p_i = p_i^\circ X_i, \quad (11.14)$$

где p_i° – давление насыщенного пара чистого i -го компонента при фиксированной температуре (см. гл. 9).

Закон Рауля следует из (11.1) и условия равенства химических потенциалов компонентов в жидкой и паровой фазах:

$$[\mu_i^\circ(T, p) + RT \ln X_i]^{p-p} = [\mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i]^{p-p};$$

для чистого компонента в жидком состоянии имеем

$$[\mu_i^\circ(T, p)] = [\mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i^\circ]^{p-p}.$$

Отсюда следует закон Рауля в виде

$$RT \ln X_i = RT \ln(p_i/p_i^\circ)$$

или в виде (11.14).

На рис. 11.2, а показана зависимость суммарного давления пара над идеальным бинарным раствором от состава раствора.

Закон Рауля позволяет найти связь между составом жидкости X_i и пара Y_i применительно к идеальным растворам. Например, для бинарного раствора справедливо следующее соотношение:

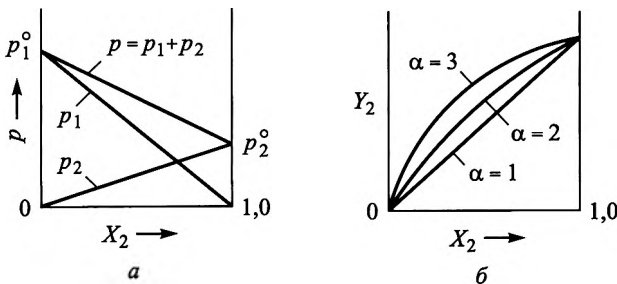


Рис. 11.2. Зависимость давления пара p от состава раствора (а) и связь между составом пара Y_2 и жидкости X_2 в бинарном растворе (б)

$$p_1 = p_1^\circ X_1, \quad p_2 = p_2^\circ X_2; \quad p = p_1 + p_2 = p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ) X_2.$$

Состав пара второго компонента равен

$$Y_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{p_2^\circ X_2}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ) X_2},$$

или, вводя обозначение $\alpha = p_2^\circ / p_1^\circ$, получаем

$$Y_2 = \frac{\alpha X_2}{1 + (\alpha - 1) X_2}, \quad (11.15)$$

где α — *относительная летучесть*, или коэффициент разделения. На рис. 11.2, б схематично показана связь X_2 и Y_2 при нескольких значениях α .

Идеальные растворы (см. уравнения (11.10)–(11.12) и (11.14)–(11.15)) образуют достаточно много близких по свойствам веществ. Например, это растворы изотопозамещенных молекул, раствор бензола в толуоле и др. Более широкий круг веществ образуют предельно разбавленные растворы. Однако большинство растворов в той или иной степени не идеальны, т. е. для них не соблюдается основополагающее соотношение (11.1).

11.2. Реальные растворы

Если все идеальные растворы одинаково идеальны в смысле строгого соблюдения соотношений (11.10)–(11.12), то каждый реальный раствор неидеален по-своему. Это может быть либо нарушение одного-двух из указанных условий, либо всех этих условий одновременно. Поэтому один из способов изучения реальных растворов состоит в сопоставлении ожидаемых, согласно теории идеальных растворов, значений химического потенциала и других парциальных мольных величин с их действительными значениями. Разность между действительным и теоретическим значениями называется *избыточной термодинамической функцией*.

Согласно Льюису (1908), принято вместо выражения (11.1) использовать для химического потенциала аналогичное по форме соотношение

$$\mu_i = \mu_i^\varnothing(T, p) + RT \ln(\gamma_{X,i} X_i). \quad (11.16)$$

Вся неидеальность здесь «спрятана» в коэффициенте активности $\gamma_{X,i}$, являющемся в общем случае функцией концентраций всех компонентов, присутствующих в растворе $\{X_j\}$, а также температуры и давления. С использованием (11.16) для избыточного химического потенциала μ_i^E (верхний индекс E – от лат. excessive – избыточный) получим

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{\text{ид}} = \mu_i^{\emptyset}(T, p) + RT \ln \gamma_{X,i} + RT \ln X_i - \mu_i^{\emptyset}(T, p) - RT \ln X_i = RT \ln \gamma_{X,i}. \quad (11.17)$$

Избыточная энергия Гиббса, следовательно, описывается выражением

$$G^E = G - G^{\text{ид}} = \sum_i \mu_i^E X_i = RT \sum_i X_i \ln \gamma_{X,i}. \quad (11.18)$$

Согласно общепринятой терминологии, если G^E положительно, то в реальном растворе имеют место положительные отклонения от идеальности, и, напротив, – если G^E отрицательно, то раствор характеризуется отрицательным отклонением от идеальности.

В том случае, когда в качестве переменных, определяющих состояние раствора, выбраны $T, p, \{X_j\}$, все избыточные функции можно выразить через частные производные G^E . Так, избыточная энтальпия раствора H^E дается уравнением

$$H^E = -T^2 \left[\frac{(\partial G^E / \partial T)_{p, \{X_j\}}}{\partial T} \right] = -RT^2 \left[\sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_{X,i}}{\partial T} \right)_{p, \{X_j\}} \right]. \quad (11.19)$$

Избыточная энтропия раствора может быть вычислена по уравнению

$$S^E = -(\partial G^E / \partial T)_{p, \{X_j\}} = -R \sum_i X_i \ln \gamma_{X,i} - RT \sum_i X_i \left(\partial \ln \gamma_{X,i} / \partial T \right)_{p, \{X_j\}}. \quad (11.20)$$

Избыточная энтропия может принимать как положительные ($S^E > 0$), так и отрицательные ($S^E < 0$) значения. Когда молекулы или другие частицы, образующие раствор, сильно отличаются друг от друга по своим размерам, $S^E > 0$.

Наконец, для избыточного объема V^E справедливо соотношение

$$V^E = (\partial G^E / \partial p)_{T, \{X_j\}} = RT \sum_i X_i (\partial \ln \gamma_{X,i} / \partial p)_{T, \{X_j\}}. \quad (11.21)$$

Таким образом, если известны коэффициенты активности компонентов в зависимости от p , T , $\{X_j\}$, то можно найти все избыточные термодинамические функции, характеризующие реальный раствор. И напротив, зная любую из избыточных функций при фиксированных температуре и давлении, в принципе, можно восстановить значения коэффициентов активности во всем интервале концентраций компонентов. На практике для этой цели используют G^E , так как вид этой функции остается практически подобным $G^{\text{ид}}$ идеального раствора (см. рис. 11.1, б), в то время как другие избыточные функции сильно отклоняются от идеальных соотношений. В первом приближении G^E для бинарного неидеального раствора может быть аппроксимирована следующей функцией:

$$G^E / RT = A(T, p) X_2 (1 - X_2), \quad (11.22)$$

где $A(T, p)$ – независящий от состава коэффициент, подбираемый по экспериментальным данным.

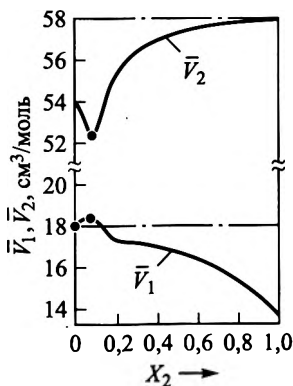


Рис. 11.3. Парциальные молярные объемы для системы вода (1) – этиловый спирт (2) при 293 К

Мы не будем более углубляться в теорию реальных растворов и рассмотрим лишь в качестве иллюстрации их неидеального поведения изменение объема при образовании раствора этилового спирта (C_2H_5OH) в воде (H_2O). На рис. 11.3 представлены парциальные молярные объемы в растворе вода (1) – этиловый спирт (2). Если бы этот раствор был идеален, то во всем диапазоне концентраций $\bar{V}_1 = V_1^\circ = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\bar{V}_2 = V_2^\circ = 58 \text{ см}^3/\text{моль}$. В действительности \bar{V}_1 и \bar{V}_2 достаточно сильно изменяются в зависимости от состава данного раствора и эти изменения нужно учитывать, если мы намерены получить определенный объем раствора, смешивая чистые компоненты. Например, пусть некто

собирается получить 100 см^3 основы для коктейля путем смешения 70 см^3 воды и 30 см^3 этилового спирта. Посмотрим, удастся ли это ему?

Чтобы найти общий объем реального раствора, нужно знать не только объемы смешиваемых чистых компонентов, но и число молей в этих объемах (плотность воды $\rho_1 = 1 \text{ г/см}^3$ и спирта $\rho_2 = 0,785 \text{ г/см}^3$):

$$n_1 = (70 \text{ см}^3) \times (1,00 \text{ г/см}^3) / (18,0 \text{ г/моль}) = 3,89 \text{ моль};$$

$$n_2 = (30 \text{ см}^3) \times (0,785 \text{ г/см}^3) / (46,1 \text{ г/моль}) = 0,51 \text{ моль}.$$

Зная n_1 и n_2 , найдем молярные доли воды и спирта в растворе:

$$X_1 = 3,89 / (3,89 + 0,51) = 0,88;$$

$$X_2 = 0,51 / (3,89 + 0,51) = 0,12.$$

Согласно рис. 11.3, при таком молярном составе \bar{V}_1 и \bar{V}_2 приближенно равны $18 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $52,5 \text{ см}^3/\text{моль}$. Поэтому общий объем смеси будет равен

$$\begin{aligned} V &= (3,89 \text{ моль}) \times (18,0 \text{ см}^3/\text{моль}) + \\ &+ (0,51 \text{ моль}) \times (52,5 \text{ см}^3/\text{моль}) = 96,8 \text{ см}^3. \end{aligned}$$

Какие же объемы воды и этилового спирта должны быть смешаны, чтобы получить 100 см^3 раствора при тех же значениях X_1 и X_2 ? Ответ на этот вопрос даст решение задачи 11.2 к этой главе.

11.3. Твердые растворы и эвтектические смеси.

Диаграммы плавокости бинарных сплавов

Специальный раздел теории растворов составляет исследование твердофазных материалов – сплавов, представляющих собой застывший расплав смеси нескольких металлов.

В расплавленном состоянии большинство металлов полностью растворяются друг в друге. Однако при кристаллизации расплава в зависимости от силы межатомных взаимодействий образуются как гетерогенные смеси кристаллов индивидуальных металлов, так и гомогенные твердые растворы. Возможно также образование ин-

терметаллических соединений, характеризующихся определенной химической формулой.

Общий метод изучения равновесных термодинамических свойств бинарных сплавов состоит в построении *диаграмм плавкости* (ДП), отображающих фазовый состав сплава на плоскость «температура – состав». Исходные данные, необходимые для построения ДП, получают путем измерения температуры расплава через одинаковые промежутки времени при его постепенном охлаждении вплоть до затвердевания. График зависимости температуры расплава от времени $T = f(t)$ называется *кривой охлаждения*.

Правило фаз (см. § 9.5) в этом случае принимает вид

$$C = (K + 1) - \Phi,$$

так как давление является постоянной величиной и его можно не учитывать. Если затвердевает или плавится чистый металл ($K = 1$) и в равновесии находятся две фазы ($\Phi = 2$), то число степеней свободы C становится равным нулю. Это означает, что кристаллизация чистого металла происходит при постоянной температуре. При затвердевании расплава двух металлов ($K = 2$) число степеней свободы оказывается равным единице. Поэтому при фиксированном составе расплава он будет затвердевать в некотором интервале температур. Всевозможные «изломы» и «остановки», которые при этом появляются на кривой охлаждения, позволяют полностью найти ДП данного сплава. Большой вклад в экспериментальную технику получения кривых охлаждения и их интерпретацию принадлежит Н.С. Курнакову.

Существует два *основных типа* ДП, соответствующих образованию твердых растворов (1) и механической смеси кристаллов (2). Остальные ДП можно рассматривать как различные комбинации основных ДП.

1. Диаграммы плавкости для сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Неограниченной взаимной растворимостью в твердой фазе обладают металлы, имеющие одинаковый тип и близкие параметры кристаллических решеток. Типичные кривые охлаждения расплава таких металлов показаны на рис. 11.4, а.

Кривая охлаждения А относится к охлаждению расплава чистого металла А. На этой кривой имеется «ступенька», отвечаю-

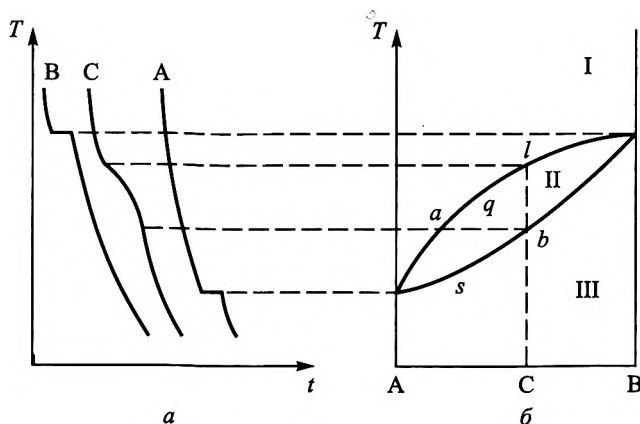


Рис. 11.4. Кривая охлаждения (а) и диаграмма плавокости (б) системы А–В, образующей твердые растворы (l – линия ликвидуса; s – солидуса)

шая температуре кристаллизации А. Кривая охлаждения расплава состава С не содержит «ступеньки», но вместо нее появляются два «излома», совпадающие по времени с началом и концом кристаллизации. Кривая охлаждения В – это кривая охлаждения чистого металла В.

Путем переноса характерных точек кривых охлаждения на плоскость «температура–концентрация», как это показано на рис. 11.4, б, можно построить ДП для бинарной системы А–В. Изображенную на рис. 11.4, б ДП в форме «сигары» имеют, например, сплавы медь–никель, висмут–сурьма, золото–серебро и ряд других.

Верхняя линия на ДП рис. 11.4, б носит специальное название – линия *ликвидуса*; нижняя кривая – это линия *солидуса*. Область I над линией ликвидуса отвечает условиям существования жидкой фазы l , область III под линией солидуса – условиям существования твердого раствора s . Область II между обеими линиями соответствует существованию жидкого сплава и кристаллов твердого раствора. Горизонтальная линия ab на рис. 11.4, б, соединяющая линии равновесных фаз, называется *коннодой*, или *нодой*. Количество (моль) равновесных фаз n_l и n_s в любой точке q , лежащей на ноде ab , связаны с концентрацией X_q и концентрациями в жидкой – X_l и твердой X_s фазах – «правило рычага»:

$$\frac{n_s}{n_l} = \frac{X_q - X_l}{X_s - X_q} \quad (11.23)$$

Правило рычага справедливо для всех типов ДП, а также при иных способах выражения состава сплава, например с помощью массовых процентов и соответствующего отношения масс равновесных фаз.

2. Диаграммы плавкости для сплавов с полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии. Характерная кривая охлаждения и ДП такого рода сплавов показаны на рис. 11.5. Особенностью данной ДП является существование точки *эвтектики* Е определенного состава. Кривая охлаждения, соответствующая сплаву, имеющему состав эвтектики, подобна кривой охлаждения чистого вещества.

Сущность дела состоит в том, что при кристаллизации сплава с эвтектическим составом происходит одновременное выпадение кристаллов компонентов А и В. Поэтому число равновесных фаз достигает трех (одна жидкая фаза и две твердые). Согласно правилу фаз, число степеней свободы в этом случае будет равно нулю, как и для чистого вещества:

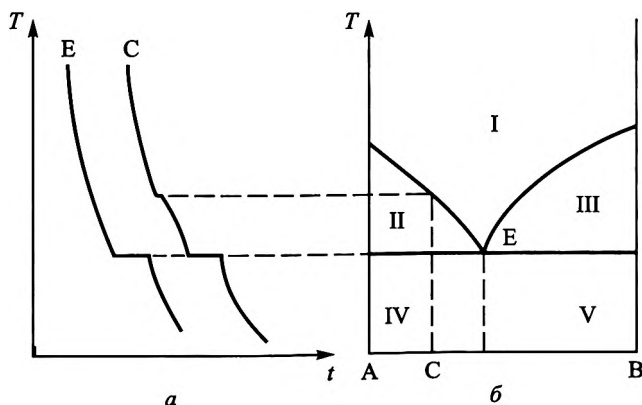


Рис. 11.5. Типичная кривая охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) системы А–В, образующей эвтектическую смесь кристаллов (Е – точка эвтектики; I–V – различные области диаграммы плавкости)

$$C = (K + 1) - \Phi = 3 - 3 = 0.$$

На кривой охлаждения сплава неэвтектического состава (см. рис. 11.5) можно отметить две характерные температуры – температуру начала кристаллизации, при которой выпадают первые кристаллы твердой фазы, и эвтектическую температуру, при которой выпадают кристаллы обоих компонентов (рис. 11.5, а).

На ДП сплавов с эвтектикой можно выделить пять областей, как это показано на рис. 11.5, б. Область I – это область жидкого раствора компонентов А и В; область II – смесь раствора, обогащенного компонентом А, и кристаллов этого вещества; область III – смесь раствора, обогащенного компонентом В, и кристаллов В; область IV – твердая смесь эвтектики Е и кристаллов А; область V – твердая смесь эвтектики и кристаллов В.

ДП с точкой эвтектики образуют многие сплавы металлов. Типичный пример – это сплав кадмий–висмут. Подобные диаграммы могут характеризовать не только сплавы, например, довольно часто встречаются эвтектические точки систем, состоящих из воды и какой-либо соли (криогидратная точка).

3. Диаграммы плавкости составного типа. В большинстве случаев ДП бинарных сплавов имеет более сложный вид, чем ДП, представленные на рис. 11.4 и 11.5, однако их можно рассматривать как составленные из этих простых диаграмм.

Например, на рис. 11.6, а изображена широко распространенная ДП сплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. В сплавах этого типа могут сосуществовать жидкая фаза (область I) и два твердых раствора: раствор компонента А в В (область III) и раствор компонента В в А (область II). Оба эти раствора образуют эвтектику Е, поэтому ДП на рис. 11.6, а можно рассматривать как сочетание ДП твердого раствора (см. рис. 11.4) и ДП с точкой эвтектики (см. рис. 11.5).

Областям IV и V ДП на рис. 11.6, а отвечает сосуществование жидкого расплава и кристаллов твердого раствора на основе компонента А или на основе компонента В (область V). Области VI и VII – это смеси кристаллов эвтектики с кристаллами твердого раствора на основе компонента А или твердого раствора на основе компонента В.

Другой распространенный тип ДП образуют сплавы, в которых существуют *интерметаллические соединения* A_nB_m вида

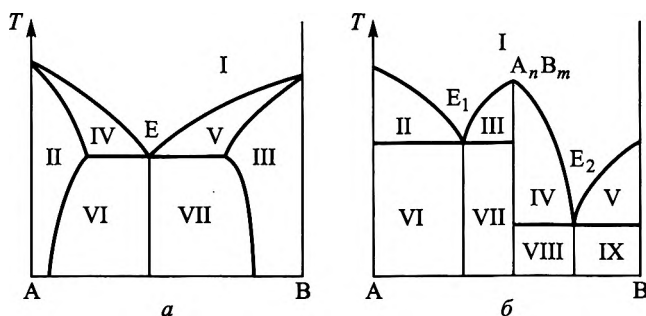


Рис. 11.6. Диаграммы плавкости для систем А–В с ограниченной растворимостью в твердой фазе (а) и образующих интерметаллические соединения (б)

(рис. 11.6, б). Например, в системе магний–свинец образуется интерметаллическое соединение. Изображенная Mg_2Pb на рис. 11.6, б) ДП отличается наличием максимума на линии ликвидуса. Этот максимум отвечает температуре плавления интерметаллида A_nB_m . На диаграмме имеются две эвтектики: эвтектика E_1 представляет собой смесь кристаллов компонента А и интерметаллида, а эвтектика E_2 – кристаллов В и интерметаллида. Очевидно, что диаграммы типа рис. 11.6, б можно рассматривать как сочетание двух ДП сплавов с эвтектикой.

Области I на ДП (рис. 11.6, б) отвечает жидкий расплав. Область II – это смесь жидкого расплава и кристаллов А. Области III и IV – это смеси жидкого расплава и кристаллов A_nB_m . Область V – это смесь жидкого расплава и кристаллов В. Области VI–IX содержат твердые сплавы: А + эвтектика E_1 ; A_nB_m + эвтектика E_1 ; A_nB_m + эвтектика E_2 ; В + эвтектика E_2 соответственно.

В заключение следует отметить, что для многих бинарных сплавов А–В ДП носит значительно более сложный характер, чем все ранее рассмотренные ДП. Так, возможно образование нескольких интерметаллических соединений или протекание фазовых переходов между различными кристаллическими модификациями. Все это приводит к появлению на ДП новых областей сосуществования различных фаз. Однако общий подход к интерпретации сложных ДП основан на тех же принципах, на которых были рассмотрены ДП (рис. 11.4–11.6).

Задачи для самостоятельного решения

11.1. Определите: а) моляльность раствора, полученного при растворении 5 г толуола (C_7H_8) в 225 г бензола (C_6H_6);

б) молярность этого раствора, если его плотность $\rho = 0,876 \text{ г/см}^3$;

в) молярную долю толуола в этом растворе.

11.2. Определите объемы воды V_1 и этилового спирта V_2 , которые надо смешать, чтобы получить 100 см^3 раствора состава: $X_1 = 0,88$; $X_2 = 0,12$, если при этом составе $\bar{V}_1 = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\bar{V}_2 = 52,5 \text{ см}^3/\text{моль}$. Плотность воды $\rho_1 = 1,0 \text{ г/см}^3$, плотность спирта $\rho_2 = 0,785 \text{ г/см}^3$.

Глава 12

РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы неэлектролитов – это растворы, образованные неполярными органическими и неорганическими молекулами, такие как раствор бензола в толуоле, сахара в воде и др. Теория этих растворов для любых концентраций компонентов полностью укладывается в рамки теории реальных растворов, рассмотренной в § 11.2. Однако некоторые вопросы, связанные с влиянием малых количеств растворенных веществ на свойства основного компонента – растворителя, могут быть исследованы более простыми методами с использованием представлений о предельно разбавленных растворах.

Для компонента предельно разбавленного раствора, молярная доля которого близка к единице (растворитель), справедливы уравнения (11.1) и (11.2) и как следствие – поведение этого компонента подчиняется закону Рауля (11.14).

Для компонента с $i = 2$ (будем рассматривать только бинарные растворы) условие (11.2) не выполняется. Следуя тем же рассуждениям, что и при выводе закона Рауля (см. § 11.1), можно записать условие равновесия жидкой и паровой фаз этого компонента:

$$\mu_2^{\varnothing}(T, p) + RT \ln X_2 = (\mu_2^{\circ})^{\text{пар}}(T) + RT \ln p_2. \quad (12.1)$$

Решая это уравнение относительно p_2 , получаем закон Генри (1803)

$$p_2 = K_2 X_2,$$

где

$$K_2(T, p) = \exp \left\{ \left[\mu_2^{\varnothing}(T, p) - (\mu_2^{\circ})^{\text{пар}}(T) \right] / RT \right\} - \quad (12.2)$$

константа Генри.

По своей форме закон Генри (12.2) напоминает закон Рауля, однако коэффициент пропорциональности K_2 между давлением и

молярной долей не имеет такого ясного термодинамического смысла, как коэффициент p_1° в законе Рауля. Существо дела состоит в том, что в предельно разбавленном растворе каждая молекула компонента 2 имеет в своем окружении только молекулы растворителя и в растворе наблюдаются взаимодействия молекул типа 1–1 и 1–2. Если компоненты 1 и 2 близки по свойствам, то K_2 будет равняться p_2° , и закон Генри перейдет в закон Рауля. Однако в общем случае при увеличении концентрации поведение компонента 2 в растворе не описывается законом Рауля, и величина K_2 имеет смысл предела, к которому стремится отношение p_2/X_2 при $X_2 \rightarrow 0$.

Более наглядно K_2 можно представить как отрезок, отсекаемый касательной к начальному участку экспериментальной зависимости $p_2=f(X_2)$ на ординате, соответствующей $X_2=1$. На рис. 12.1, а показано положение K_2 на диаграмме давления паров бинарного предельно разбавленного раствора в случае положительного отклонения компонента 2 от закона Рауля ($K_2 > p_2^\circ$), а на рис. 12.1, б – в случае отрицательного отклонения ($K_2 < p_2^\circ$).

Таким образом, в теории предельно разбавленных растворов изначально проводится выделение основного компонента – растворителя – из совокупности всех компонентов, образующих раствор. Поэтому эта теория идеально подходит для выяснения вопроса о влиянии примесей на свойства чистого растворителя: изменение температур замерзания и кипения, появление осмотического давления.

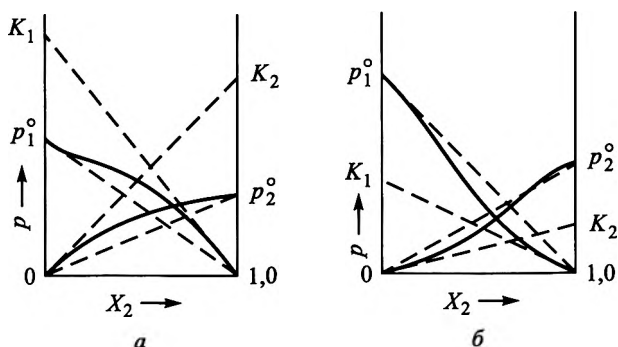


Рис. 12.1. Константы Генри K_1 и K_2 при положительном (а) и отрицательном (б) отклонениях от закона Рауля

12.1. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворителя

Как известно (см. гл. 9), чистое вещество, находящееся в жидком состоянии, характеризуется индивидуальными температурами замерзания и кипения. В присутствии других веществ химический потенциал чистого вещества, например растворителя, уменьшается на величину $RT \ln X_1$, поэтому для достижения равенства химических потенциалов в сосуществующих фазах раствор–расплав и раствор–пар, как правило, температура замерзания раствора понижается, а температура кипения – возрастает. Понижение температуры замерзания – гораздо более заметный эффект, чем повышение температуры кипения.

Рассмотрим предельно разбавленный раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, также являющейся предельно разбавленным раствором. Для каждого компонента в этом случае должны соблюдаться следующие условия:

$$\mu_1^{тв} = \mu_1^*, \quad (12.3)$$

$$\mu_2^{тв} = \mu_2^*. \quad (12.4)$$

Согласно закону Рауля, условие (12.3) сводится к соотношению

$$\ln \frac{X_1^*}{X_1^{тв}} = \frac{(\mu_1^{\circ})^{тв} - (\mu_1^{\circ})^*}{RT}. \quad (12.5)$$

В свою очередь, условие (12.4), согласно закону Генри, можно представить в виде

$$\ln \frac{X_2^*}{X_2^{тв}} = \frac{(\mu_2^{\circ})^{тв} - (\mu_2^{\circ})^*}{RT}. \quad (12.6)$$

В уравнениях (12.5) и (12.6) T – это температура замерзания предельно разбавленного раствора. По мере уменьшения X_2 температура замерзания стремится к температуре замерзания чистого растворителя T_f , и уравнение (12.5) переходит в уравнение

$$\lim_{X_1 \rightarrow 0} \ln \frac{X_1^*}{X_1^{\text{тв}}} = \ln 1 = \frac{(\mu_1^{\circ})^{\text{тв}} - (\mu_1^{\circ})^*}{RT_f}, \quad (12.7)$$

а уравнение (12.6) – в уравнение

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \ln \frac{X_2^*}{X_2^{\text{тв}}} = \ln K_2^{\circ} = \frac{(\mu_1^{\circ})^{\text{тв}} - (\mu_1^{\circ})^*}{RT_f}. \quad (12.8)$$

Вычитая уравнение (12.7) из (12.5), получаем

$$\ln \frac{X_1^*}{X_1^{\text{тв}}} = \frac{\Delta\mu_1^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right), \quad (12.9)$$

где $\Delta\mu_1^{\circ} = (\mu_1^{\circ})^{\text{тв}} - (\mu_1^{\circ})^*$.

Выполнив те же действия с уравнениями (12.6) и (12.8), найдем

$$\ln \frac{K_2}{K_2^{\circ}} = -\frac{\Delta\mu_1^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right), \quad (12.10)$$

где $K_2 = X_2^* / X_2^{\text{тв}}$.

Дальнейшие преобразования уравнений (12.9) и (12.10) основаны на предположении, что T и T_f несильно отличаются друг от друга, так что $\Delta T = T_f - T$ – достаточно малая величина и, следовательно, можно пренебречь температурной зависимостью $\Delta\mu_1^{\circ}$ и $\Delta\mu_2^{\circ}$, а сами $\Delta\mu_1^{\circ}$ и $\Delta\mu_2^{\circ}$ можно отождествить соответственно с энтальпией плавления ΔH° чистого растворителя и изменением энтальпии ΔH° при переходе компонента 2 из расплава в твердую фазу.

В этих предположениях с учетом условий $X_1^* + X_2^* = 1$, $X_1^{\text{тв}} + X_2^{\text{тв}} = 1$ и $X_2 \ll 1$ выполняются следующие соотношения:

$$\ln \frac{X_1^*}{X_1^{\text{тв}}} = \ln(1 - X_2^*) - \ln(1 - X_2^{\text{тв}}) \cong -X_2^* + X_2^{\text{тв}} = X_2^{\text{тв}} - X_2^*, \quad (12.11)$$

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{(T_f - T)}{TT_f} = \frac{\Delta T}{T_f^2}, \quad (12.12)$$

$$K_2 = K_2^\circ + \Delta K, \text{ и } \ln \frac{K_2}{K_2^\circ} \cong \frac{\Delta K}{K_2^\circ}. \quad (12.13)$$

С использованием этих соотношений уравнения (12.9) и (12.10) переписуются в виде

$$X_2^* - X_2^{\text{тв}} \cong \frac{\Delta H^\circ}{RT_f^2} \Delta T, \quad (12.14)$$

$$\frac{\Delta K}{K_2^\circ} \cong -\frac{\Delta H^\circ}{RT_f^2} \Delta T. \quad (12.15)$$

Уравнение (12.15) с учетом первого из соотношений (12.13) можно преобразовать к виду

$$\frac{X_2^*}{X_2^{\text{тв}}} = K_2^\circ \left(1 - \frac{\Delta H^\circ}{RT_f^2} \Delta T \right). \quad (12.16)$$

Пренебрегая в (12.16) значением $(\Delta H^\circ / RT_f^2) \Delta T$ по сравнению с единицей и исключая $X_2^{\text{тв}}$ из системы уравнений (12.14) и (12.16), получаем соотношение между содержанием примеси X_2^* и ΔT при замерзании:

$$X_2^* = \left(\frac{K_2^\circ}{K_2^\circ - 1} \right) \frac{\Delta H^\circ}{RT_f^2} \Delta T. \quad (12.17)$$

Когда $K_2^\circ \gg 1$ (компонент 2 практически нерастворим в твердой фазе), уравнение (12.17) принимает вид

$$\Delta T = \frac{RT_f^2}{\Delta H^\circ} X_2^*. \quad (12.18)$$

Уравнение (12.18) можно было бы получить более простым путем, если сразу постулировать отсутствие компонента 2 в твердой фазе и рассматривать только равновесие (12.3). Однако принципы термодинамики одинаково справедливы как для компонента 1, так и для компонента 2, поэтому правильный подход к рассматриваемой задаче – это одновременное рассмотрение равновесий (12.3) и (12.4). В этом случае (12.18) получается как частный случай более общего выражения (12.17).

Одним из приложений уравнения (12.18) является определение молярной массы растворенного вещества. Для этой цели нужно перейти в (12.18) от концентрации X_2^* в молярных долях к моляльности $C_{m,2}$:

$$\Delta T = \left[\frac{RT_f^2 M_1}{\Delta H^\circ \cdot 1000} \right] C_{m,2}, \quad (12.19)$$

где M_1 – молярная масса растворителя. Выражение в квадратных скобках в уравнении (12.19) называют *криоскопической постоянной*:

$$K_T = \frac{RT_f^2 M_1}{\Delta H^\circ \cdot 1000}. \quad (12.20)$$

Для данного растворителя K_T не зависит от природы растворенного вещества и ее можно рассчитать, если известны теплота плавления, температура плавления растворителя и его молярная масса. Например, для бензола ($t_f = 5,5^\circ\text{C}$, $\Delta H^\circ = 9,84$ кДж/моль и $M_1 = 78,11$ г/моль) криоскопическая постоянная будет равняться

$$\begin{aligned} K_T &= \frac{[8,31 \text{ Дж}/(\text{K} \cdot \text{моль})](278,6 \text{ K})^2 (78,11 \text{ г/моль})}{(9,84 \text{ кДж/моль}) \cdot 1000} = \\ &= 5,12 \text{ K}/(\text{моль/кг}). \end{aligned}$$

Рассмотрим пример определения молярной массы растворенного вещества. Экспериментально установлено, что 10 г растворенного в 100 г бензола вещества понижает точку замерзания от $5,5$ до $-0,74^\circ\text{C}$. Из уравнения (12.19) при $K_T = 5,12 \text{ K}/(\text{моль/кг})$ находим значение $C_{m,2}$ данного вещества

$$C_{m,2} = (6,24 \text{ K})/[5,12 \text{ K}/(\text{моль/кг})] = 1,22 \text{ моль/кг}.$$

Поскольку раствор, приготовленный из 10 г вещества и 100 г растворителя, имеет моляльность $(10 \text{ г}/M_2)/0,10 \text{ кг}$, то молярную массу растворенного вещества M_2 можно установить из соотношения

$$M_2 = (10 \text{ г}/0,10 \text{ кг})/(1,22 \text{ моль/кг}) = 82 \text{ г/моль}.$$

Аналогичные рассуждения применительно к равновесию жидкость–пар предельно разбавленного раствора приводят к предельному уравнению типа (12.18):

$$\Delta T = \frac{RT_b^2}{\Delta H_b^\circ} X_2, \quad (12.21)$$

$$\Delta T = \mathcal{E}_T C_{m,2}, \quad (12.22)$$

где ΔT – повышение температуры кипения чистого растворителя в присутствии малых количеств вещества 2; ΔH_b° – энтальпия испарения при температуре кипения растворителя T_b ;

$$\mathcal{E}_T = \frac{RT_b^2 M_1}{\Delta H_b^\circ \cdot 1000} \quad (12.23)$$

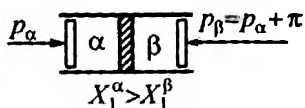
– эбулиоскопическая постоянная.

Уравнение (12.22) можно использовать для установления молярной массы растворенного вещества. Однако повышение температуры кипения примерно на порядок меньше, чем понижение температуры замерзания, поэтому уравнение (12.22) дает менее точные результаты, чем уравнение (12.19).

12.2. Осмотическое давление растворителя

Рассмотрим бинарный предельно разбавленный раствор. Пусть два образца этого раствора α и β , отличающиеся друг от друга концентрацией компонентов, разделены идеальной полупроницаемой перегородкой, которая пропускает молекулы растворителя ($i=1$) и не пропускает молекулы компонента 2 (рис. 12.2).

Пусть температура и давление по обе стороны перегородки одинаковы:



$$T^\alpha = T^\beta = T,$$

$$p^\alpha = p^\beta = p.$$

Рис. 12.2. К определению осмотического давления

Выражения для химического потенциала растворителя в растворах α и β имеют вид

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\circ(T, p) + RT \ln X_1^\alpha,$$

$$\mu_1^\beta = \mu_1^\circ(T, p) + RT \ln X_1^\beta.$$

Если концентрация растворителя в растворе α больше, чем в растворе β , то для выравнивания потенциалов будет происходить перенос растворителя от раствора α к раствору β . Если мы хотим сохранить состав обоих растворов неизменным, необходимо приложить к этим растворам неодинаковые давления так, чтобы $p^\beta > p^\alpha$. Разность $p^\beta - p^\alpha = \pi$ называется *осмотическим давлением*.

В состоянии равновесия

$$\mu_1^\circ(p^\alpha) + RT \ln X_1^\alpha = \mu_1^\circ(p^\beta) + RT \ln X_1^\beta, \quad (12.24)$$

$$\mu_1^\circ(p^\alpha) = \mu_1^\circ(p^\beta) + \int_{p^\beta}^{p^\alpha} V_1^\circ(p) dp, \quad (12.25)$$

где V_1° — мольный объем чистого растворителя.

Если пренебречь зависимостью V_1° от давления, то

$$\mu_1^\circ(p^\alpha) = \mu_1^\circ(p^\beta) + V_1^\circ(p^\alpha - p^\beta) = \mu_1^\circ(p^\beta) - V_1^\circ \pi. \quad (12.26)$$

Подставляя (12.26) в (12.24), получаем уравнение, которое описывает зависимость осмотического давления предельно разбавленных растворов от их состава:

$$\pi V_1^\circ = -RT \ln(X_1^\beta / X_1^\alpha). \quad (12.27)$$

Если раствор α представляет собой чистый растворитель ($X_1^\alpha = 1$), то (12.27) примет вид уравнения Ван-Лаара (1894):

$$\pi V_1^\circ = -RT \ln X_1^\beta. \quad (12.28)$$

Таким образом, осмотическое давление π , согласно (12.28), пропорционально $\ln X_1$, но этой же величине пропорциональны

(см. § 12.1) понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворителя в присутствии малых количеств растворенных веществ. Поэтому все перечисленные явления имеют общую природу. Часто их называют *коллигативными* (зависящими от числа молекул) свойствами растворов.

Предположим далее, что концентрация растворенного вещества мала ($X_2 \ll 1$). В этом случае

$$\ln X_1 = \ln(1 - X_2) \cong -X_2,$$

$$X_2 \cong n_2/n_1,$$

$$V \cong n_1 V_1^\circ,$$

$$n_2/V = C_2.$$

Уравнение (12.28), записанное с учетом этих соотношений, называется уравнением Вант-Гоффа (1886):

$$\pi = C_2 RT, \quad (12.29)$$

где C_2 – молярная концентрация растворенного вещества. Уравнение Вант-Гоффа может служить для расчета молярной массы растворенного вещества, если известно экспериментальное значение π при фиксированных значениях количества растворенного вещества и объема растворителя.

Осмотическое давление играет большую роль в биологических явлениях, что связано с наличием в живых организмах полупроницаемых перегородок – мембран, например, оболочек клеток. Если поместить клетки в дистиллированную воду, они набухают, а затем оболочки разрываются (лизис). Если клетки – эритроциты крови, то они окрасят воду в красный цвет (гемолиз). В растворах с высокой концентрацией солей, напротив, происходит сморщивание клеток из-за потери воды (плазмолиз).

Осмотическое давление является также главной действующей силой, обеспечивающей движение воды в растениях и ее подъем от корней до вершины. Клетки листьев, теряя воду, осмотически всасывают ее из клеток стебля, а последние – из клеток корня, берущих воду из почвы.

Задачи для самостоятельного решения

12.1. При растворении 10 г твердого вещества в 100 г бензола было экспериментально установлено, что температура кипения бензола повысилась от 80,1 до 80,9 °С. Какова молярная масса растворенного вещества, если ΔT для бензола равна $2,36 \text{ К} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$?

12.2. Измеренное осмотическое давление 0,1 М раствора сахара в воде равно 2,47 атм. Сравните это значение с рассчитанным по уравнению Вант-Гоффа.

Глава 13

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вещества, которые при взаимодействии с растворителем диссоциируют на электрически заряженные частицы – ионы, называют *электролитами*. Главной отличительной особенностью любого раствора электролита является способность проводить электрический ток, обусловленная существованием подвижных *ионов*. Из опыта известно, что все растворы электролитов обнаруживают значительные отклонения от законов предельно разбавленных растворов, рассмотренных в гл. 12. Так, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление в растворах электролитов существенно превышают величину этих эффектов для растворов неэлектролитов при одинаковых количествах растворенного вещества, что можно объяснить только ростом общего числа растворенных частиц за счет *диссоциации*.

По способности к диссоциации электролиты условно разделяют на две группы.

1. Слабые электролиты, в растворах которых устанавливается равновесие двух процессов – диссоциации молекул на ионы и рекомбинации противоположно заряженных ионов в нейтральные молекулы. К растворам слабых электролитов относятся, например водные растворы большинства органических кислот (HCOOH , CH_3COOH), фенолов, аминов и некоторых солей (HgCl_2 и др.).

2. Сильные электролиты – электролиты, в растворах которых при не слишком высоких концентрациях содержатся только ионы. К ним относятся водные растворы неорганических кислот, оснований и большинства солей (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH , NaCl и др.).

Условность такого деления растворов электролитов состоит в том, что в одних растворителях электролит может относиться к категории слабых, а в других – сильных. Но в любом конкретном случае понятия слабого и сильного электролита являются полезным первым приближением.

Многие свойства растворов слабых электролитов хорошо укладываются в рамки теории электролитической диссоциации С. Аррениуса (1887). Рассмотрим, например, равновесие диссоциаций слабого бинарного 1,1-электролита АВ (электролита, дающего при диссоциации один однозарядный катион A^+ и один однозарядный анион B^-). Уравнение диссоциации такого электролита, согласно Аррениусу, можно представить в форме обратимой химической реакции



Если 1 моль электролита АВ растворен в V л раствора ($C = 1/V$), то концентрации C_A^+ , C_B^- и C_{AB} связаны со *степенью диссоциации* α следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} C_A^+ &= C_B^- = \alpha C = \alpha/V, \\ C_{AB} &= (1 - \alpha)/V. \end{aligned} \quad (13.2)$$

С учетом (13.2) константу диссоциации $K_{д,с}$ можно представить в виде так называемого *закона разведения Оствальда* (1888)

$$K_{д,с} = \frac{C_A^+ C_B^-}{C_{AB}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (13.3)$$

Согласно (13.3), чтобы обеспечить постоянство $K_{д,с}$, степень диссоциации α должна возрастать с уменьшением C , т. е. с ростом разведения $1/V$.

При известном α можно вычислить отношение i суммарного числа частиц в растворе (ионов и молекул) к числу растворенных молекул N . Так, число продиссоциировавших молекул равно αN , а число образовавшихся из них ионов в случае бинарного электролита равно $2\alpha N$. Поэтому для i получим следующее соотношение:

$$i = \frac{2\alpha N + N(1 - \alpha)}{N} = \alpha(2 - 1) + 1 = \alpha + 1. \quad (13.4)$$

С помощью i , как показал Вант-Гофф, коллигативные свойства растворов электролитов (изменение температур замерзания и кипения, осмотическое давление) можно представить в виде

$$\Delta T = iK_T(\Theta_T)C_m, \quad (13.5)$$

$$\pi = iCRT.$$

Согласно закону разведения Оствальда, в разбавленных растворах бинарных электролитов при уменьшении концентрации (с ростом α) отношение i стремится к значению $i=2$, а с ростом концентрации i уменьшается. В растворах сильных электролитов наблюдается значительное отклонение от закона разведения Оствальда. Причиной этих отклонений является то обстоятельство, что в растворе не слишком высоких концентраций сильные электролиты содержатся только в виде ионов. Поэтому растворы сильных электролитов характеризуются более значительным электростатическим межйонным взаимодействием по сравнению с растворами слабых электролитов. Учет этих взаимодействий в рамках термодинамики реальных растворов рассмотрен в § 13.1. В § 13.2 приведена элементарная теория явления электропроводности в растворах электролитов.

13.1. Термодинамика растворов электролитов

Неидеальное поведение растворов электролитов принято описывать, как и неидеальность любых реальных растворов (см. § 11.2), в рамках представлений о коэффициентах активности компонентов раствора. В термодинамике растворов электролитов принято использовать моляльную концентрацию C_m , и связь между активностью a , коэффициентом активности γ_m и C_m дается формулой

$$a = \gamma_m C_m. \quad (13.6)$$

Для учета диссоциации электролита на ионы по предложению Льюиса и Рендала (1921) вводятся средняя ионная активность a_{\pm} , средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} и средняя ионная моляльность $C_{m\pm}$, и формула (13.6) переписывается в виде

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{m\pm}. \quad (13.7)$$

Например, в случае сильного бинарного 1,1-электролита АВ, диссоциирующего на катион A^+ и анион B^- , активность

электролита можно представить как произведение активности ионов:

$$a_{AB} = a_{A^+} \cdot a_{B^-}. \quad (13.8)$$

Однако поскольку в силу электронейтральности растворов электролитов нельзя приготовить раствор, содержащий только A^+ или только B^- , то нельзя и экспериментально определить по отдельности a_{A^+} и a_{B^-} . Поэтому в качестве a_{AB} используется величина a_{\pm} , которая определяется как *среднее геометрическое* из величин a_{A^+} и a_{B^-} :

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{+} a_{-}}, \quad (13.9)$$

где a_{+} и a_{-} — активности катиона и аниона (индексы A и B опущены).

Аналогично для γ_{\pm} и $C_{m\pm}$ имеем следующие выражения:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{+} \gamma_{-}}, \quad (13.10)$$

$$C_{m\pm} = \sqrt{C_{m+} C_{m-}} = C_m. \quad (13.11)$$

В общем случае для электролита, при диссоциации которого из одной молекулы образуются ν_{+} катионов и ν_{-} анионов, имеем

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}}},$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}}}, \quad (13.12)$$

$$C_{m\pm} = \sqrt[\nu]{\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}}} C_m,$$

где $\nu = (\nu_{+} + \nu_{-})$.

Коэффициент активности γ_m , входящий в формулу (13.6), и средний коэффициент активности γ_{\pm} для данного электролита связаны между собой соотношением

$$\gamma C_m = (\nu_{\pm} C_m \gamma_{\pm}), \quad (13.13)$$

где

$$\nu_{\pm} = (\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}. \quad (13.14)$$

Соотношение (13.13) позволяет по известным γ_{\pm} и C_m найти коэффициент активности растворенного вещества безотносительно к его диссоциации на ионы, и, напротив, при известном γ_m найти средний коэффициент активности γ_{\pm} .

С использованием средних ионных величин химический потенциал отдельного компонента в реальном растворе электролита имеет вид

$$\mu = \mu^{\ominus} + \nu RT \ln C_{m\pm} + \nu RT \ln \gamma_{\pm}. \quad (13.15)$$

В качестве стандартного состояния раствора электролита принимается состояние гипотетического раствора, в котором средняя концентрация и коэффициент активности равны единице при всех температурах и давлениях. В этом случае избыточный химический потенциал электролита дается формулой

$$\Delta\mu^E = \nu RT \ln \gamma_{\pm}, \quad (13.16)$$

и для него справедливы все соотношения (см. § 11.2), позволяющие найти термодинамические свойства раствора электролита, если известны γ_{\pm} всех компонентов в функции от концентраций, температуры и давления.

В настоящее время средние ионные коэффициенты определены для большого числа электролитов в широком интервале концентраций и при различных температурах. Обобщение экспериментальных данных, выполненное Льюисом и Рендаллом, позволило установить так называемый *закон ионной силы*. Согласно этому закону, средние коэффициенты активности электролитов в области малых концентраций являются функцией ионной силы раствора I_m , которая по определению равна полусумме произведений концентрации каждого иона, присутствующего в растворе, на квадрат заряда:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i C_{mi} Z_i^2. \quad (13.17)$$

Для 1,1-электролитов при отсутствии других ионов $I_m = C_m$. В общем случае ионная сила не совпадает с численным значением

моляльности. Например, для раствора, содержащего 0,01 моль K_2SO_4 и 0,1 моль $MgCl_2$ в 1000 г воды, ионная сила будет равна:

$$I_m = \frac{1}{2}(2 \cdot 0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,1 \cdot 1^2) = 0,33 \text{ Мн.}$$

Здесь каждое слагаемое правой части соответствует вкладу в ионную силу ионов K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} и Cl^- .

Применительно к разбавленным растворам сильных электролитов обоснование закона ионной силы было найдено П. Дебаем и Э. Хюккелем (1923) при следующих предположениях:

1) силы межионного взаимодействия являются электростатическими;

2) влияние растворителя на межионное взаимодействие можно учесть введением диэлектрической постоянной растворителя;

3) взаимодействие каждого конкретного иона с окружающими его ионами можно представить как взаимодействие с воображаемой ионной атмосферой, обладающей непрерывным распределением электрического заряда.

В этих предположениях справедлив *предельный закон Дебая–Хюккеля*:

$$\ln \gamma_{\pm} = -AZ_+Z_- \sqrt{I_m}, \quad (13.18)$$

где A – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической постоянной растворителя.

Для разбавленных водных растворов 1,1-электролитов при 298 К коэффициент A при переходе к десятичным логарифмам равен 0,509 и (13.18) будет иметь вид

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \sqrt{C_m}.$$

На рис. 13.1 представлены экспериментальные зависимости γ_{\pm} от $\sqrt{C_m}$ для различных электролитов. Очевидно, что предельный закон (равенство 13.18)

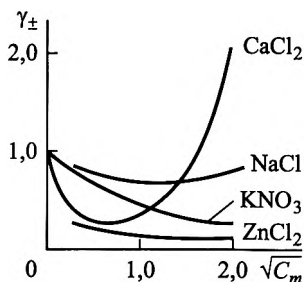


Рис. 13.1. Типичные экспериментальные зависимости γ_{\pm} от $\sqrt{C_m}$

выполняется лишь при очень малых концентрациях и что увеличение концентрации приводит к отклонениям от линейности относительно $\sqrt{C_m}$ вплоть до образования минимума на зависимости $\gamma_{\pm} = f(\sqrt{C_m})$. В связи с этим были предприняты попытки уточнить уравнение (13.18). Оказалось, что достаточно хорошо поведение среднего коэффициента активности сильных электролитов передается полуэмпирическим уравнением

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{AZ_+Z_-\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + CI, \quad (13.19)$$

где B и C – коэффициенты, которые находят по экспериментальным данным.

Межионные взаимодействия проявляются не только в растворах сильных электролитов, но оказывают влияние и на поведение слабых электролитов. Рассмотрим диссоциацию слабого электролита АВ по уравнению (13.1). Термодинамическая константа диссоциации $K_{д,а}$, выраженная через коэффициенты активности, в этом случае имеет вид

$$K_{д,а} = \frac{C_A \cdot C_B}{C_{AB}} \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{AB}} = K_{д,с} \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{AB}}, \quad (13.20)$$

где $K_{д,с}$ – концентрационная константа диссоциации.

Так как сам электролит АВ является незаряженной частицей, то для него можно пренебречь межионным взаимодействием и принять, что $\gamma_{AB} = 1$. Далее, выражая $K_{д,с}$ через степень диссоциации α посредством уравнения (13.3), для $K_{д,а}$ при $\alpha \ll 1$ получим следующее выражение

$$K_{д,а} \cong \alpha^2 C \gamma_{\pm}^2, \quad (13.21)$$

где C – исходная концентрация электролита по молярной шкале.

Из (13.21) следует, что α можно представить в виде

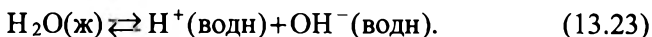
$$\alpha = \alpha_0 / \gamma_{\pm}, \quad (13.22)$$

где $\alpha_0 = (K_{д,а}/C)^{1/2}$ – степень диссоциации при $\gamma = 1$.

В (13.22) исходная концентрация электролита дана по молярной шкале, в то время как ранее мы нашли γ_{\pm} в моляльной шкале. Однако в области малых концентраций средние ионные коэффициенты, в какой бы концентрационной шкале они ни были определены, примерно равны друг другу и меньше единицы (см. рис. 13.1). Поэтому из-за наличия межионных взаимодействий степень диссоциации слабого электролита в реальном растворе выше, чем в идеальном.

Приближение $\alpha \ll 1$ и $\gamma_{\pm} = 1$ часто используется при рассмотрении прикладных вопросов, связанных с электролитической диссоциацией слабых и сильных электролитов. Приведем несколько примеров.

1. Ионное произведение воды. Важной особенностью жидкой воды является ее способность к самопроизвольной диссоциации по реакции:



Константа диссоциации воды при 298 К чрезвычайно мала:

$$K_{\text{д}, \text{C}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (моль/л)}. \quad (13.24)$$

Поэтому мала и степень диссоциации воды, вследствие чего можно пренебречь числом продиссоциированных молекул, так как число молекул, не распавшихся на ионы, пропорционально $(1 - \alpha)$. В этом случае молярная концентрация воды по определению равна

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = (1000 \text{ г/л}) / (18,06 \text{ г/моль}) = 55,56 \text{ моль/л}$$

и в разбавленных растворах остается практически постоянной. Это обстоятельство позволяет включить $C_{\text{H}_2\text{O}}$ в константу равновесия реакции (13.23):

$$C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (13.25)$$

Таким образом, произведение двух постоянных величин $K_{\text{д}, \text{C}}$ и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ дает новую постоянную, которую называют **ионным**

произведением воды и обозначают символом K_w . При 298 К $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Концентрацию C_{H^+} часто выражают при помощи *водородного показателя* рН (читается пэ-аш), который определяется как отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

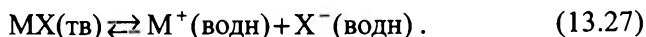
$$pH = -\lg C_{H^+} = \lg(1/C_{H^+}). \quad (13.26)$$

Более подробно эти вопросы отражены в гл. 14. В качестве иллюстрации приведем рис. 13.2, где указаны значения рН для ряда общеизвестных водных растворов.



Рис. 13.2. Значения рН для некоторых природных водных растворов

2. Произведение растворимости. Рассмотрим водный раствор малорастворимой соли MX , находящийся в равновесии с кристаллами $MX(тв)$. В этом случае раствор будет очень разбавленным и содержать только ионы M^+ и X^- :



Константа равновесия, соответствующая (13.27), имеет вид

$$K_{д.с} = \frac{C_{M^+} C_{X^-}}{C_{MX}}, \quad (13.28)$$

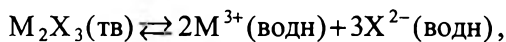
где C_{MX} – равновесная молярная концентрация электролита MX в объеме его собственных кристаллов – $C_{MX} = \rho / M$ (ρ – плотность, M – молярная масса MX).

Как и в предыдущем примере, для ионного произведения $C_{M^+}C_{X^-}$ будет справедливо уравнение

$$C_{M^+}C_{X^-} = K_{д,с} C_{MX} = \text{ПР}. \quad (13.29)$$

Здесь через ПР обозначена константа $K_{д,с} C_{MX}$, называемая *произведением растворимости*.

В случае более сложных солей выражение для ПР составляется по обычным правилам записи выражений для констант равновесия. Например, для соли состава M_2X_3 равновесие кристалл–раствор и соответствующее ему ПР имеет вид



$$\text{ПР} = (C_{M^{3+}})^2 (C_{X^{2-}})^3.$$

Таким образом, произведение растворимости (ПР) равно произведению молярных концентраций ионов, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при соответствующем ионе в уравнении равновесия «кристалл – ионы в растворе». Значения ПР для некоторых электролитов приведены в приложении, табл. П. 7. Типичные значения ПР являются весьма малыми числами. Например, при 298 К $\text{ПР}_{\text{AgI}} = 2,3 \cdot 10^{-16}$, $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 3,7 \cdot 10^{-5}$. Поэтому иногда вместо ПР по аналогии с рН воды используется показатель произведения растворимости $\text{рПР} = -\lg(\text{ПР})$. Так, значение $\text{рПР}_{\text{AgI}} = 15,64$.

Произведение растворимости не нужно путать с понятием растворимости, под которым понимают предельное количество вещества, могущее раствориться в заданном количестве воды при фиксированной температуре. Однако если нам известно ПР конкретной соли, то такая равновесная растворимость, выраженная в моль/л, может быть определена по уравнению (13.29). Например, пусть соль MX имеет при 298 К значение $\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-28}$. Обозначим через x неизвестную концентрацию каждого из ионов в насыщенном растворе. Тогда уравнение (13.29) примет вид

$$1 \cdot 10^{-28} = x \cdot x$$

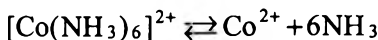
и для x найдется значение $x = 1 \cdot 10^{-14}$ моль/л, равное растворимости соли.

Для более сложных случаев уравнение (13.29) также будет содержать только степени x .

Так, для соли MX_2 $\text{ПР}(\text{MX}_2) = x(2x)^2$; для соли MX_3 $\text{ПР}(\text{MX}_3) = x(3x)^3$; для соли M_2X_3 $\text{ПР}(\text{M}_2\text{X}_3) = (2x)^2(3x)^3$.

Указанные соотношения между ПР и растворимостью различных солей применимы лишь к бинарному раствору соль–вода при отсутствии других источников катиона или аниона соли.

3. Диссоциация комплексных ионов. В растворе комплексные ионы всегда подвергаются небольшой диссоциации, однако константа диссоциации обычно очень невелика, что позволяет, как и в предыдущих случаях, использовать приближение $\gamma = 1$. Например, равновесие диссоциации

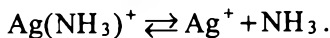


характеризуется константой диссоциации

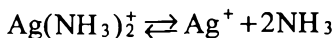
$$K_n = \frac{C_{\text{Co}^{2+}} C_{\text{NH}_3}^6}{C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}} = 7,8 \cdot 10^{-6}.$$

Величину K_n называют *константой нестойкости*. Чем больше K_n , тем легче распадается комплексный ион на составные части. Значения K_n для ряда ионов приведены в табл. П. 8. Типичные значения лежат в интервале от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-20}$.

Часто комплексные ионы диссоциируют ступенчато. Например, ион $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ диссоциирует в две стадии:



Каждая из этих стадий характеризуется своей константой нестойкости $K_{n,1}$ и $K_{n,2}$ соответственно. Уравнение суммарного процесса диссоциации иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ имеет вид



и характеризуется константой нестойкости $K_n = K_{n,1} K_{n,2}$. В случае многоступенчатой диссоциации имеем

$$K_n = K_{n,1} K_{n,2} \dots K_{n,n}. \quad (13.30)$$

Для многих комплексов константы всех стадий неизвестны и экспериментально установлено лишь их произведение K_n . Поэтому расчеты, относящиеся к равновесиям диссоциации комплексов, обычно выполняются, исходя из общей константы нестойкости. Вычислим, например, концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе, полученном при добавлении 0,1 моль $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ к 1,0 моль NH_3 с последующим разбавлением этой смеси водой с образованием раствора с общим объемом 1000 мл.

Константа нестойкости комплексного иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ имеет вид

$$K_n[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{NH}_3}^4}{C_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}} = 8,5 \cdot 10^{-13}.$$

Малое значение K_n позволяет предположить, что практически вся медь в полученном растворе должна находиться в форме комплексного иона. Обозначая концентрацию $C_{\text{Cu}^{2+}}$ через x , можно записать равенство

$$C_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 0,1 - x,$$

где 0,1 – исходная концентрация меди.

Что касается концентрации C_{NH_3} в равновесном растворе, то она должна быть равна исходной концентрации за вычетом концентрации, которая пошла на образование комплексного иона:

$$C_{\text{NH}_3} = 1,0 - 4(0,1 - x).$$

В обоих этих равенствах можно пренебречь x по сравнению с 0,1 и записать константу нестойкости в виде

$$8,5 \cdot 10^{-13} = \frac{x(0,6)^4}{0,1}.$$

Решая это уравнение относительно x , получаем

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 6,5 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

13.2. Электрические свойства растворов электролитов

Как мы уже отмечали, прямым доказательством существования ионов в растворе электролита является способность раствора проводить электрический ток. Эта способность обусловлена движением положительно заряженных ионов к отрицательным электродам и отрицательно заряженных ионов – к положительным электродам.

Простейший способ изучения движения ионов в растворе состоит в измерении их электропроводности. Главная трудность таких измерений – необходимость использовать переменный ток высокой частоты, так как постоянный ток вызвал бы реакцию электролиза раствора. Измерение электрической проводимости заключается в измерении электрического сопротивления раствора при фиксированных размерах электродов.

Проводимость растворов электролитов, как и проводимость твердых тел (см. гл. 5), принято характеризовать удельной электрической проводимостью σ . Выбор σ в качестве меры электропроводности связан со следующими соображениями. Сопротивление R тем больше, чем больше расстояние между электродами l , и уменьшается с ростом площади электродов S . Коэффициент пропорциональности между R и указанными величинами называется удельным сопротивлением и обозначается через ρ :

$$R = \rho l / S. \quad (13.31)$$

Удельная электрическая проводимость σ – это величина, обратная удельному сопротивлению ρ ,

$$\sigma = l / RS. \quad (13.32)$$

Поскольку сопротивление R измеряется в Ом, l – в м и S – в м², то размерностью σ является 1/(Ом · м).

Таким образом, согласно (13.32), единица σ соответствует электрической проводимости раствора электролита, в который

погружены два параллельных электрода площадью 1 м^2 каждый, расположенные на расстоянии 1 м друг от друга. По значениям электрической проводимости растворы электролитов занимают промежуточное положение между веществами с электронной проводимостью (металлы) и диэлектриками (кварц).

Удельная электрическая проводимость зависит от количества ионов в растворе, поэтому удобно перейти к *молярной удельной электрической проводимости*

$$\lambda = \sigma / C, \quad (13.33)$$

где C — концентрация (моль/м^3), а λ имеет размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Иногда λ выражают в единицах $\text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль})$. Если σ выразить в единицах $1/(\text{Ом} \cdot \text{см})$, то для нахождения λ по известным σ и C нужно использовать следующее соотношение:

$$\lambda = 1000 \sigma / C. \quad (13.34)$$

Многочисленные измерения молярной электрической проводимости показали, что в случае растворов сильных электролитов λ медленно снижается с увеличением концентрации, а с уменьшением концентрации растет до определенного предела, который называют молярной электрической проводимостью при бесконечном разбавлении и обозначают λ° (рис. 13.3). Количественно такое поведение λ описывается эмпирическим законом *Кольрауша* (1885):

$$\lambda = \lambda^\circ - A\sqrt{C}, \quad (13.35)$$

где A — коэффициент, зависящий от температуры (его значение тем выше, чем больше заряд ионов, на которые распадается молекула сильного электролита).

Ф. Кольрауш установил также, что в сильно разбавленных растворах каждый ион вносит в электрическую про-

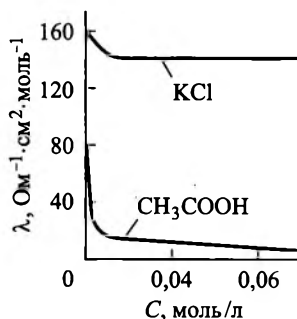


Рис. 13.3. Зависимость электрической проводимости от концентрации для сильных (KCl) и слабых (CH_3COOH) электролитов

водимость при бесконечном разбавлении определенный индивидуальный вклад, не зависящий от природы других ионов (*второй закон Кольрауша*). Поэтому λ° можно представить как сумму:

$$\lambda^\circ = \nu_+ \lambda_+^\circ + \nu_- \lambda_-^\circ, \quad (13.36)$$

где ν_+ и ν_- – число молей катионов и анионов, необходимых для образования 1 моль электролита (например, $\nu_+ = \nu_- = 1$ для KCl, но $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$ в случае CaCl_2); λ_+° и λ_-° – молярные электропроводности катиона и аниона при бесконечном разбавлении.

Значения λ_+° и λ_-° определены для большинства ионов и по порядку величины примерно равны $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Например, при 298 К для иона Ca^{2+} значение $\lambda_+^\circ = 119,00$, а для иона Cl^- $\lambda_-^\circ = 76,34$. Следовательно, согласно (13.36), для $\lambda_{\text{CaCl}_2}^\circ$ найдем следующее значение:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{CaCl}_2}^\circ &= \lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\circ + 2\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ = \\ &= 119,00 + 2 \cdot 76,34 = 280 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

В случае слабых электролитов закон Кольрауша (13.35) не выполняется: значение λ остается небольшим вплоть до очень низких концентраций, по достижении которых оно резко повышается до значений, сравнимых с λ° сильных электролитов (см. рис. 13.3). Поэтому соотношение (13.36) остается в силе и для растворов слабых электролитов. В первом приближении можно принять, что степень диссоциации слабого электролита α связана с его электропроводностью в растворе следующим соотношением:

$$\alpha = \lambda / \lambda^\circ. \quad (13.37)$$

Если (13.37) подставить в уравнение закона разведения Оствальда (13.3), то получим

$$K_{\text{д.с}} = \frac{\lambda^2 C}{[1 - (\lambda / \lambda^\circ)] (\lambda^\circ)^2}. \quad (13.38)$$

Это выражение можно использовать для нахождения $K_{\text{д.с}}$, если λ измерена при известном C , а λ° рассчитана по (13.36).

Для объяснения появления универсального соотношения (13.36) между предельными электропроводностями отдельных ионов следует иметь представление о подвижностях ионов в растворах электролитов. Рассмотрим, например цилиндрическую емкость длиной l (см) с поперечным сечением S (см²), заполненную раствором бинарного 1,1-электролита с концентрацией ионов $C_+ = C_- = C_{\pm}$ (моль/см³). Обозначим через V_+ и V_- скорости движения катионов и анионов (см/с).

Под действием разности потенциалов U (В), приложенной к электродам на торцах цилиндра, в течение 1 с через сечение S по направлению к катоду переместятся V_+SC_+ моль катионов. Перенесенное ими количество электричества – сила тока I_+ будет равна:

$$I_+ = V_+SC_+F. \quad (13.39)$$

Аналогично для анионов

$$I_- = V_-SC_-F, \quad (13.40)$$

где F – постоянная Фарадея ($1 F = 9,65 \cdot 10^4$ Кулон/моль).

Общая сила тока составит:

$$I = I_+ + I_- = C_{\pm}FS(V_+ + V_-). \quad (13.41)$$

Согласно закону Ома, сила тока связана с сопротивлением R и разностью потенциалов U . В то же время, согласно (13.32), сопротивление R можно выразить через удельную электропроводность σ , сечение S и длину l . Поэтому справедливы следующие соотношения:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{U\sigma S}{l} = \frac{\lambda CS U}{1000 l}, \quad (13.42)$$

где C – концентрация электролита в моль/л.

Решая (13.42) относительно λ , получаем

$$\lambda = \frac{I \cdot 1000}{CS(U/l)}. \quad (13.43)$$

Используя (13.41), уравнение (13.43) можно представить в виде

$$\lambda = (u_+ + u_-)F \cdot 1000(C_{\pm}/C), \quad (13.44)$$

где

$$u_+ = \frac{V_+}{U/I}; \quad u_- = \frac{V_-}{U/I} - \quad (13.45)$$

абсолютные подвижности катионов и анионов.

Произведения u_+F и u_-F называют *подвижностями* ионов и обозначают λ_+ и λ_- . Размерность этих величин соответствует размерности λ : $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Для разбавленных растворов сильных электролитов $1000(C_{\pm}/C) = 1$, а для слабых электролитов $1000(C_{\pm}/C) = \alpha$. Поэтому применительно к сильным электролитам уравнение (13.44) перепишется в виде

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-, \quad (13.46)$$

а применительно к слабым электролитам в виде

$$\lambda = (\lambda_+ + \lambda_-)\alpha. \quad (13.47)$$

При бесконечном разбавлении оба эти уравнения переходят в известное нам соотношение (13.36) и, следовательно, молярные электрические проводимости при бесконечном разбавлении являются предельными подвижностями ионов.

В случае слабых электролитов можно пренебречь при малых концентрациях различием между λ_- и λ_-° , а также между λ_+ и λ_+° . Поэтому, поделив (13.47) на (13.36), найдем, что $\alpha = \lambda/\lambda^\circ$. Именно это приближение мы использовали при представлении закона разведения Оствальда через λ и λ° (см. уравнение (13.38)).

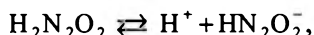
Задачи для самостоятельного решения

13.1. Вычислите степень диссоциации HClO в 0,1 М растворе, если $K_{\text{д.с}} = 5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

13.2. Вычислите активность ионов H^+ в 0,005 растворе HBr , исходя из предельного закона Дебая–Хюккеля (13.18) для водных растворов.

13.3. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе, pH которого 4,25.

13.4. Для молярной электропроводности амида азотной кислоты, растворенного в воде при 15 °С и концентрации $C = 0,03$ моль/л, было получено значение $\lambda_{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2} = 1,017 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу равновесия реакции диссоциации



если предельные молярные электропроводности указанных ионов равны: $\lambda_{\text{H}^+} = 298 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\lambda_{\text{HN}_2\text{O}_2^-} = 53,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Глава 14

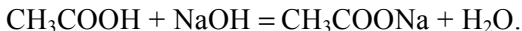
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В растворах электролитов чаще всего встречаются четыре типа химических процессов:

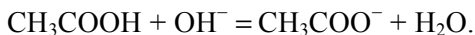
1. Гетерогенные равновесные реакции между труднорастворимыми соединениями и образующимися из них ионами.
2. Равновесные реакции между комплексными ионами и свободными лигандами.
3. Кислотно-основные реакции и гидролиз, связанные с переносом протона.
4. Окислительно-восстановительные (редокс) реакции, связанные с переносом электрона.

Первые два вида равновесий рассмотрены в § 13.1. В этой главе представлены оставшиеся две группы процессов применительно к водным растворам электролитов. Для записи реакций преимущественно используем ионно-молекулярные уравнения, в которых сильные электролиты представлены лишь ионами, участвующими в химическом превращении, а слабые электролиты и труднорастворимые вещества – в молекулярной форме.

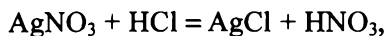
Например, рассмотрим нейтрализацию уксусной кислоты (слабый электролит) щелочью. Молекулярное уравнение этой реакции имеет вид:



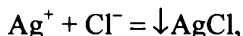
Ионно-молекулярное уравнение учитывает, что ионы натрия – это ионы-«наблюдатели», не претерпевающие изменений в ходе процесса:



Другой пример – это молекулярное уравнение реакции



ионно-молекулярная запись будет:



так как ионы H^+ и NO_3^- не изменяются в ходе процесса.

14.1. Кислотно-основные реакции

Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса (1887), рассмотренной в гл. 13, кислота HA определяется как вещество, отщепляющее в водном растворе протон H^+ , а основание BOH – как вещество, отдающее в водном растворе ионы гидроксида OH^- . С этой точки зрения кислотно-основное взаимодействие (реакция нейтрализации) между кислотой и основанием приводит к образованию соли BA и воды:



или в ионно-молекулярной записи



По современным представлениям, основанным на работах Бренстеда (1923), теория Аррениуса должна быть исправлена и дополнена. Во-первых, протон, как ион водорода, – это единственный ион, не имеющий электронных оболочек. Поэтому в водном растворе он притягивает к себе неподеленную электронную пару молекулы воды, образуя ион гидроксония (H_3O^+), и правильная запись уравнения (14.2) имеет вид

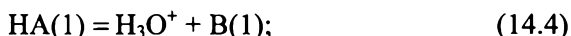


Во-вторых, нет необходимости считать основаниями только вещества, отщепляющие анион OH^- .

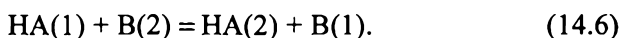
В теории Бренстеда, получившей название протолитической теории кислот и оснований, кислота HA (англ. acid – кислота) определяется как вещество, способное высвобождать протоны (донор протонов), а основание B (англ. base – основание) как вещество, способное присоединять протоны (акцептор протонов). Теряя протон, кислота превращается в основание, так как в случае протекания обратной реакции образовавшееся вещество может присоединять

протон. Аналогично получившее протон основание становится кислотой. Поэтому, с учетом сказанного, в общем случае кислотами и основаниями могут быть не только молекулы, но и ионы.

Таким образом, кислотно-основное взаимодействие по Бренстеду следует рассматривать как сумму двух реакций:

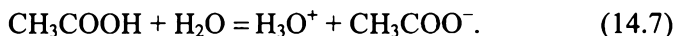


с результирующим уравнением



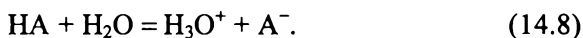
Кислоты и основания ($\text{HA}(1) - \text{B}(1)$; $\text{HA}(2) - \text{B}(2)$), входящие в уравнения (14.4–14.5), называются *сопряженными* друг с другом. Именно наличие таких сопряженных пар кислот и оснований обуславливает саму возможность отщепления или присоединения протона. В водных растворах в качестве второй сопряженной пары ($\text{B}(2) - \text{HA}(2)$) обычно фигурирует пара – вода и ион гидроксония (H_3O).

Рассмотрим, например, диссоциацию уксусной кислоты в воде:



В прямой реакции CH_3COOH ведет себя как кислота по Бренстеду, а вода – как основание. В обратной реакции кислотой является H_3O^+ , а основанием – CH_3COO^- . Следовательно, CH_3COO^- является сопряженным основанием по отношению к CH_3COOH . Аналогично, H_3O^+ – это сопряженная кислота по отношению к H_2O .

Константа равновесия реакции (14.6) является количественной характеристикой относительной силы кислот $\text{HA}(1)$ и $\text{HA}(2)$: если константа равновесия больше единицы, то $\text{HA}(1)$ более сильная кислота, чем $\text{HA}(2)$. Чтобы получить абсолютную характеристику силы кислот, нужно выбрать стандартное основание $\text{B}(2)$. При выборе воды в качестве стандартного основания имеем следующее уравнение кислотно-основного взаимодействия:



Если эта реакция идет до конца, HA называется сильной кислотой. Примером сильной кислоты может служить HCl . Поскольку для всех сильных кислот равновесие реакции (14.8) сильно сдви-

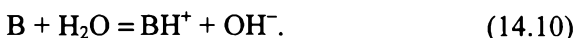
нуто вправо, то нельзя установить какого-либо различия между ними, так как все кислоты, являющиеся лучшими донорами протонов, чем H_3O^+ , образуют этот ион в воде и создается впечатление, что все они обладают одинаковой силой. Этот эффект называют нивелирующим (выравнивающим). Чтобы можно было провести различие между силой таких кислот, нужно использовать растворитель, в котором они окажутся не полностью диссоциированными. Наиболее удобным растворителем для установления силы кислот является безводная уксусная кислота, измерениями констант диссоциации в которой удастся установить следующую убывающую последовательность силы кислот: $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HNO}_3$.

В случае водных растворов слабых кислот устанавливается равновесие, которое можно характеризовать константой диссоциации (константа кислотности) K_a кислоты HA :

$$K_a = \frac{C_{\text{A}^-} C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{HA}}}. \quad (14.9)$$

Здесь и ниже, когда в процессе участвует слабый электролит, в водной среде вместо активностей используем концентрации, а активность воды как почти чистой жидкой фазы принимается равной единице.

Аналогично для слабого основания B взаимодействие с водой запишется следующим образом:



Константа диссоциации (константа основности) K_b для (14.10) имеет вид:

$$K_b = \frac{C_{\text{BH}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{B}}} = \frac{C_{\text{HA}} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{A}^-}}. \quad (14.11)$$

Константы диссоциации K_a и K_b для сопряженной пары кислота HA – основание A^- не являются независимыми, а связаны друг с другом через ионное произведение воды $K_w = C_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-14}$ (см. § 13.1). Действительно, перемножив K_a и K_b , получим

$$\left(\frac{C_{A^-} - C_{H_3O^+}}{C_{HA}} \right) \left(\frac{C_{HA} - C_{OH^-}}{C_{A^-}} \right) = C_{H_3O^+} C_{OH^-} = K_W. \quad (14.12)$$

Численные значения констант диссоциации кислот изменяются в широких пределах. Поэтому удобно пользоваться не самими константами, а взятыми со знаком минус их десятичными логарифмами pK_a :

$$pK_a = -\lg K_a. \quad (14.13)$$

Ранее в § 13.1 уже использовался такой прием для представления данных о концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg C_{H_3O^+}. \quad (14.14)$$

Например, pH нейтрального водного раствора, в котором $C_{H^+} = C_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-7}$ равен $-\lg (1 \cdot 10^{-7}) = 7$.

Зная величину pK_a , согласно (14.12), можно найти pK_b для сопряженного с этой кислотой основания:

$$pK_b = pK_W - pK_a = 14 - pK_a. \quad (14.15)$$

Таким образом, большим значениям K_a , т. е. сильным кислотам и слабым сопряженным основаниям соответствуют низкие значения pK_a , и, напротив, слабым кислотам и сильным сопряженным основаниям – высокие значения pK_a (табл. 14.1).

Итак, применительно к водным растворам электролитов основной вывод протолитической теории кислот и оснований Бренстеда

Таблица 14.1

Значения pK_a и pK_b для некоторых пар сопряженных кислот и оснований в разбавленных водных растворах

Кислота	pK_a	Основание	pK_b
HNO_2	3,3	NO_2^-	10,7
CH_3COOH	4,7	CH_3COO^-	9,3
H_2CO_3	6,4	HCO_3^-	7,6
HCN	9,1	CN^-	4,9
HPO_4^{2-}	12,0	PO_4^{3-}	2,0

состоит в том, что, согласно суммарной реакции (14.6), кислотно-основное взаимодействие следует рассматривать как процесс, в котором между двумя основаниями существует конкурентная борьба за обладание протонами. В роли кислот (доноров протона) либо оснований (акцепторов протона), как уже было отмечено, могут выступать не только нейтральные молекулы, но и ионы. Так, существуют катионные кислоты (H_3O^+ , NH_4^+) и основания (NH_2NH_3^+), а также анионные кислоты (HSO_4^- , H_2PO_4^-) и основания (CN^- , NO_3^-). Вода как растворитель характеризуется свойством амфотерности, так как может служить как донором, так и акцептором протонов в зависимости от того, с каким веществом она взаимодействует. В качестве примеров, подтверждающих представления Бренстеда, рассмотрим кислотно-основное взаимодействие в *буферных растворах* и *гидролиз* – кислотно-основное взаимодействие воды с растворенным в ней веществом.

Буферные растворы. Раствор слабой кислоты в воде, к которому добавлена соль, содержащая одинаковый с кислотой анион, либо водный раствор слабого основания и соли, содержащей одинаковый с ним катион, называется буферным раствором. Такое название подчеркивает основное свойство таких растворов – способность поддерживать постоянное значение pH как при разбавлении водой, так и при добавлении небольших количеств кислот и оснований. Буферные растворы играют важную роль при проведении химических и биологических процессов, поскольку скорость и направление многих реакций в жидкой фазе сильно зависят от pH.

Примером буферного раствора может служить раствор HCN и NaCN в воде. Этот раствор содержит в соизмеримых количествах как кислоту, так и сопряженное ей основание:



Равновесие в этой реакции достигается в результате конкуренции между H_2O и CN^- за обладание протонами. Так, если к рассматриваемому раствору добавить небольшое количество сильной кислоты, то ионы CN^- , реагируя с ионами H_3O^+ , будут образовывать сопряженную слабую кислоту HCN. Если же к раствору добавить сильное основание, то кислота HCN будет реагировать с ионами OH^- с образованием H_2O и CN^- . В обоих случаях pH раствора практически не изменится.

Водородный показатель буферного раствора можно найти из уравнения

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} . \quad (14.17)$$

Это уравнение следует из выражения (14.9) при логарифмировании его левой и правой частей. Поскольку соль полностью, а кислота – незначительно диссоциирована, можно полагать, что C_{A^-} – это концентрация соли, C_{HA} – кислоты.

Например, раствор, содержащий 0,01 моль/л HCN – $\text{p}K_a = 9,1$ (см. табл. 14.1) и 0,005 моль/л NaCN, согласно (14.17), имеет следующий водородный показатель:

$$\text{pH} = 9,1 + \lg \frac{0,005}{0,01} = 8,8 . \quad (14.18)$$

Если к 1 л этого раствора добавить 10^{-4} моль соляной кислоты, то произойдет превращение такого же количества основания CN^- в сопряженную кислоту HCN. Поэтому водородный показатель станет равным:

$$\text{pH} = 9,1 + \lg \frac{0,005 - 0,0001}{0,01 + 0,0001} = 8,786 , \quad (14.19)$$

т. е. практически не изменится по сравнению с (14.18).

В то же время добавление такого же количества HCl к литру чистой воды приведет к тому, что концентрация ионов водорода станет равной 10^{-4} моль/л и pH изменится от 7,0 до 4,0.

Из этого примера видно, что буферный раствор может поддерживать приблизительно постоянное значение pH, если концентрация его компонентов существенно превосходит вводимое в раствор количество сильной кислоты. Кроме того, желательно, чтобы pH буферного раствора не сильно отличался от $\text{p}K_a$ сопряженной кислоты. Поэтому для получения буферных растворов во всем диапазоне pH используют различные сопряженные пары кислота – основание.

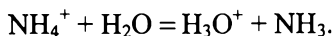
Гидролиз. Процесс кислотно-основного взаимодействия воды – обменная реакция между молекулами растворенного вещества и воды (например, соли сильных и слабых кислот) – называется гид-

ролизом (греч. *hýdor* – вода, *lýsis* – разложение). В ходе гидролиза в той или иной степени высвобождаются ионы H_3O^+ или ионы OH^- , вследствие чего растворы ряда солей приобретают либо кислотные, либо основные свойства или остаются нейтральными. Например, раствор ацетата натрия CH_3COONa обладает основными свойствами; раствор хлорида аммония NH_4Cl проявляет кислотные свойства; раствор поваренной соли NaCl нейтрален.

Пользуясь представлениями протолитической теории Бренстеда, можно понять, что в первом случае вода как кислота взаимодействует с сильным основанием CH_3COO^- :



В этой реакции первой сопряженной парой являются H_2O и OH^- . Вторая сопряженная пара – это CH_3COOH и CH_3COO^- . Появление ионов OH^- свидетельствует о том, что раствор приобретает основные свойства. В случае гидролиза NH_4Cl вода в качестве основания реагирует с кислотой NH_4^+ и раствор приобретает кислотные свойства:



Наконец, в случае NaCl взаимодействие с водой иного характера: хлорид-ион не подвергается гидролизу, поскольку является очень слабым основанием, а ион Na^+ – очень слабой кислотой; в результате среда остается нейтральной, а в растворе находятся гидратированные ионы хлора и натрия.

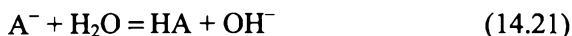
Приведенные примеры показывают, что надо различать четыре случая гидролиза солей в зависимости от силы кислоты и основания, из которых получена соль (табл. 14.2, где в скобках указан pH среды).

Таблица 14.2

Четыре случая гидролиза солей

Тип кислоты	Тип основания	
	Сильное основание	Слабое основание
Сильная кислота	Гидролиз не происходит (pH = 7)	Гидролиз по катиону (pH < 7)
Слабая кислота	Гидролиз по аниону (pH > 7)	Гидролиз по катиону и аниону (pH ≥ 7; pH < 7)

Количественно процесс характеризуется *константой гидролиза* K_Γ , являющейся константой равновесия реакции гидролиза. В случае гидролиза по аниону



имеем

$$K_\Gamma = \frac{C_{HA} C_{OH^-}}{C_{A^-}}. \quad (14.22)$$

Умножив и разделив это выражение на концентрацию ионов водорода $C(H_3O^+)$, получим следующее удобное для применения соотношение:

$$K_\Gamma = \frac{K_w}{K_a}, \quad (14.23)$$

где K_a – константа диссоциации слабой кислоты HA , являющейся продуктом реакции (14.21).

Если K_Γ известна, то можно вычислить рН раствора. Для этого примем во внимание, что гидролиз аниона приводит к образованию как OH^- , так и такого же количества слабой кислоты HA :

$$K_\Gamma = \frac{C_{HA} C_{OH^-}}{C_{A^-}} = \frac{C_{OH^-}^2}{C_{A^-}} = \frac{K_w}{K_a}. \quad (14.24)$$

Для большинства реакций гидролиза отношение $K_w/K_a \ll 1$, поэтому равновесную концентрацию C_{A^-} можно приближенно принять равной концентрации ионов A^- в отсутствие гидролиза – C_0 . Тогда концентрация C_{OH^-} найдется из следующего выражения:

$$C_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_w C_0}{K_a}}. \quad (14.25)$$

Логарифмируя выражение (14.25), получим

$$pOH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} pC_0. \quad (14.26)$$

Поскольку $(1/2)pK_w = 7$ и $pOH^- = 14 - pH$, то для pH справедливо следующее выражение ($pC_0 = -\lg C_0$, здесь и ниже такая система сокращения обозначений):

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}pC_0. \quad (14.27)$$

Например, найдем pH для 0,01 моль/л раствора CH_3COONa . В этом случае $pK_a = 4,7$ (см. табл. 14.1) и $pC_0 = 2$. Подстановка этих значений в (14.27) дает

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(4,7) - \frac{1}{2}(2) = 8,35.$$

Аналогичные рассуждения, проведенные для реакции гидролиза катиона, определяют константу гидролиза как отношение K_w к константе диссоциации K_b слабого основания, являющегося продуктом реакции:

$$K_r = \frac{K_w}{K_b}. \quad (14.28)$$

При условии малости константы гидролиза pH найдется из следующего выражения:

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}pC_0. \quad (14.29)$$

В тех случаях, когда оба иона, образующие соль, представляют собой слабую кислоту и слабое основание, как это, например, имеет место для CH_3COONH_4 , гидролизу подвергаются оба иона. Константа гидролиза такой соли определяется следующим образом:

$$K_r = \frac{K}{K_a K_b}, \quad (14.30)$$

где K_a и K_b – константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания, образующихся в результате реакции гидролиза. Водно-

родный показатель раствора зависит только от конкретных значений этих констант. Например, раствор NH_4CN оказывается щелочным, раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – нейтральным, а раствор NH_4F – кислотным.

Наконец, при гидролизе солей, образованных очень слабыми кислотами и очень слабыми основаниями, таких как сульфиды и карбонаты трехвалентных алюминия, хрома и железа, гидролиз протекает необратимо, так как происходит выпадение в осадок гидроксидов этих металлов.

Жесткость воды. В заключение этого раздела остановимся на этом важном понятии; с явлениями, обусловленными жесткостью воды, мы сталкиваемся как в быту, так и в промышленности. Вода – наиболее распространенный растворитель, в котором хорошо растворяются как полярные молекулы, так и хорошо диссоциирующие на ионы вещества. Жесткость воды – это совокупность свойств, обусловленных наличием в ней солей Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} (это в основном хлориды, сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты).

Различают два вида жесткости: *общая* (H_o) – сумма молярных концентраций эквивалентов катионов преимущественно кальция и магния; *карбонатная* (H_k) – сумма молярных концентраций эквивалентов карбонатных и гидрокарбонатных анионов. В соответствии с определением эквивалента (см. Введение) получим выражения для химических эквивалентов соответствующих ионов, например: $\text{Э}_{\text{M}^{2+}} = \text{M}^{2+}/2$, $\text{Э}_{\text{HCO}_3^-} = \text{HCO}_3^-/1$, $\text{Э}_{\text{CO}_3^{2-}} = \text{CO}_3^{2-}/2$. На практике используют также терминологию: *некарбонатная* (постоянная) жесткость ($H_{\text{нк}}$), обусловленная наличием хлор- и сульфат-ионов, для нее справедливо соотношение $H_{\text{нк}} = H_o - H_k$; *устраняемая жесткость* (H_y) – часть карбонатной жесткости, которая может быть устранена при термообработке – кипячении водного раствора согласно уравнению:



В соответствии с изложенным единицей измерения жесткости (H) воды в системе СИ является молярная концентрация эквивалентов ($C_{\text{эkv}}$) в расчете на м^3 раствора – размерность $[\text{моль экв}/\text{м}^3]$ или численно равная ей величина с более принятой размерностью в химии $[\text{ммоль экв}/\text{л}]$, последняя является основой измерения жесткости воды в России. В некоторых странах H измеряют

в градусах жесткости; например, в Германии 1° соответствует 0,357 ммоль экв/л. В зависимости от значения общей жесткости (H_o) различают воды: $H_o \leq 2$ – мягкая, $H_o \geq 2 \dots 10$ – средней жесткости и $H_o > 10$ – жесткая вода. Питьевая вода имеет общую жесткость не более 7...10 ммоль экв/л.

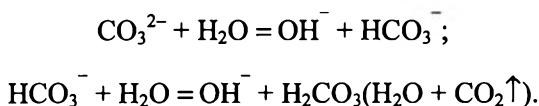
Способы определения жесткости воды основаны главным образом на двух аналитических методах – кислотно-основное и комплексонометрическое титрования, в каждом из них используются соответствующие индикаторы. В первом случае находят карбонатную жесткость H_k , а во втором – общую жесткость H_o , по разности этих величин вычисляют постоянную жесткость, т. е. $H_{нк} = H_o - H_k$.

Например, в присутствии индикатора метилового оранжевого титрование водного раствора титрантом – соляной или серной кислотой (известной концентрации) – точка перехода (конечная точка титрования) фиксируется по изменению окраски титруемого раствора от желтой до момента появления оранжевого цвета. Расчет производится на основании закона эквивалентов:

$$C_{э\text{кв}}(\text{кислота}) \times V(\text{к-та}) = C_{э\text{кв}}(\text{карб.}) \cdot V(\text{водн.р-р}) \Rightarrow \\ \Rightarrow H_k = 10^3 \cdot C_{э\text{кв}}(\text{кислота}) \cdot V(\text{к-та}) / V(\text{водн.р-р}).$$

Размерности используемых величин при нахождении H_k : $[C_{э\text{кв}}] = [\text{моль экв/л}]$, n ; $[V] = [\text{мл}]$.

Коротко рассмотрим химические процессы (с учетом §§ 13.1 и 14.2). Исходный водный раствор в присутствии индикатора приобрел желтую окраску (среда щелочная, $\text{pH} > 7$). В растворе до этого имели место процессы гидролиза по анионам – гидрокарбонатам и карбонатам, приводящие к появлению избыточных гидроксид-ионов по сравнению с чистой водой:



При титровании, например соляной кислотой, в растворе протекают следующие процессы, которые проиллюстрируем в молекулярном виде:



При определении общей жесткости (H_0) принято использовать индикатор эриохром черный Т, который в щелочной среде ($\text{pH} \cong 10$) образует с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} комплексные соединения малиново-вишневого цвета. Для поддержания заданного pH в качестве буферного раствора используют обычно NH_4Cl и NH_4OH . Титрование раствора проводят трилоном Б (дигидратодинатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты), при этом с данным комплексоном образуются новые более прочные комплексные соединения ионов кальция и магния, обладающие сине-голубой с зеленоватым оттенком окраской. Появление такого цвета раствора соответствует конечной точке титрования, которая близка теоретической точке эквивалентности. Расчетное соотношение для H_0 аналогично уравнению, приведенному выше при кислотно-основном титровании, где вместо кислоты фигурирует другой титрант – трилон Б.

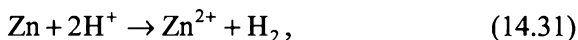
Поскольку вода с повышенной жесткостью приводит к усиленному образованию накипи (покрытий) на стенках паровых котлов, отопительных систем и различных бытовых приборов, к настоящему времени разработаны различные способы по устранению или значительному снижению жесткости, специальные технологические приемы водоподготовки. Остановимся на этих вопросах лишь фрагментарно. Как уже отмечалось, удаление временной жесткости можно довольно просто осуществить простым кипячением раствора. С использованием химических веществ (реагентное умягчение), таких как гашеная или негашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , сода Na_2CO_3 , можно снизить как карбонатную, так и некарбонатную жесткость за счет выпадения в осадок CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Весьма эффективны ионообменные способы – применение катионо- и анионообменных сорбентов, а также совмещенные процессы – электродиализ с использованием селективных ионообменных мембран.

14.2. Окислительно-восстановительные реакции

В химии реакции можно условно разделить на два больших класса – обменные и окислительно-восстановительные (редокс-реакции). Процессы, относящиеся к первому классу (кислотно-

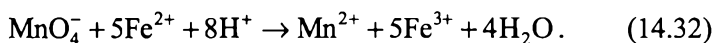
основные, гидролиз и др.), достаточно подробно рассмотренные выше, характеризуются участием ионов при диссоциации или образовании молекулярных или ионных форм вещества (например, H_3O^+). Окислительно-восстановительные химические процессы существенно отличаются от обменных, их протекание формально можно связать с переходом электронов от одной формульной единицы (ΦE) вещества к другой формульной единице вещества (в рамках одной ΦE – внутренний перенос электронов между атомами элементов, входящих в ее структуру) или переход электронов от одной группы атомов, молекул или ионов к другой группе. ΦE (см. введение, § 3) может быть атомом, ионом, т. е. частицей вещества, выраженной химической формулой (например, C , K , NO^{3-} , Cr^{3+} , NO , O_2).

Рассмотрим некоторые примеры окислительно-восстановительных реакций. Растворение металлического цинка в водном растворе кислоты протекает по схеме



которую можно рассматривать как перенос двух электронов от атома цинка к двум ионам водорода, сопровождающийся выделением молекулярного водорода.

Другой пример – взаимодействие соли двухвалентного железа с перманганат-ионом в кислотной среде:



В этой реакции пять электронов от пяти катионов Fe^{2+} переходят к иону MnO_4^- , превращая его в ион Mn^{2+} , и образуются четыре молекулы воды. В реакциях (14.31)–(14.32), как было видно, участвуют частицы, принимающие электроны, их называют *окислителем – окисленной формой* (обозначаются символом «*Ox*», англ. – *oxydation* – окисление), и частицы, отдающие электроны, их называют *восстановителем – восстановленной формой* («*Red*» англ. – *reduction* – восстановление). При этом считается, что получая электроны, частица восстанавливается (*процесс восстановления*), а теряя – окисляется (*процесс окисления*).

Вместе с приобретением электронов окислитель («захватчик») приобретает и возможность отдавать электроны, т. е. становится восстановителем. Аналогично восстановитель, отдавший электро-

ны, становится окислителем. Таким образом, в простом случае (некоторые более сложные будут рассмотрены ниже) для каждой окислительно-восстановительной реакции имеются две сопряженные пары окислитель – восстановитель. В реакции (14.31) такими парами являются: $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn} + 2\text{H}^+ | \text{H}_2$; в реакции (14.32) это $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ и $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$.

В общем виде окислительно-восстановительную реакцию в растворе электролита можно представить упрощенной схемой как сумму двух полуреакций, одна из которых отвечает восстановлению окислителя, а другая – окислению восстановителя:

$$\begin{aligned} \text{Ox}_1 + z_1 e &= \text{Red}_1; \\ \text{Red}_2 - z_2 e &= \text{Ox}_2. \end{aligned} \quad (14.33)$$

Результирующая редокс-реакция имеет вид:

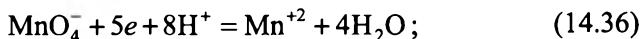
$$v_1 \text{Ox}_1 + v_2 \text{Red}_2 = v'_1 \text{Red}_1 + v'_2 \text{Ox}_2 \quad (14.34)$$

при условии, что стехиометрические коэффициенты v_1 и v_2 выбраны таким образом, чтобы исключить электроны из суммарного уравнения:

$$z_1 v_1 = z_2 v_2 = z, \quad (14.35)$$

где z – наименьшее общее кратное чисел, а z_1 и z_2 , соответствуют числу принимаемых и отдаваемых электронов в соответствующих полуреакциях.

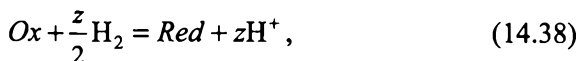
Например, полуреакции для (14.32) имеют следующий вид:



Чтобы уравнивать число электронов в обеих полуреакциях, достаточно умножить (14.37) на 5. После этого сложение двух указанных полуреакций приведет к результирующему ионно-молекулярному уравнению (14.32).

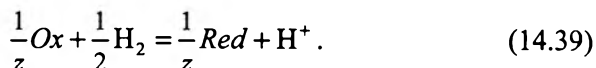
В принципе, все окислительно-восстановительные реакции в водных растворах являются комбинациями относительно небольшого числа полуреакций. Существуют обширные таблицы полуреакций, расположенных в порядке возрастания окислительной ак-

тивности, которая определяется по отношению к стандартному восстановителю – молекулярному водороду. Окисление молекулярного водорода до ионов водорода с помощью некоторого окислителя Ox можно представить следующей реакцией:



где Red – сопряженный с Ox – восстановитель, z – число электронов, приобретаемое окислителем.

В пересчете на один электрон (14.38) будет иметь вид



Константа равновесия этой реакции равна:

$$K = \frac{C_{Red}^{1/z} C_{H^+}}{C_{Ox}^{1/z} C_{H_2}^{1/2}}. \quad (14.40)$$

Поскольку энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ для H_2 и H^+ в стандартных условиях равны нулю, энергия Гиббса реакции (14.39), отнесенная к одному молю электронов, будет определяться только разностью энергий Гиббса образования (см. гл. 9) восстановителя и окислителя:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \frac{1}{z} [\Delta_f G_{298}^0 (Red) - \Delta_f G_{298}^0 (Ox)]. \quad (14.41)$$

Таким образом, чем больше разность между значениями энергий Гиббса ($\Delta_f G^0$) для окислителя и восстановителя, тем выше окислительная способность этой сопряженной пары. Например, для пары Fe^{3+}/Fe^{2+} имеем (см. приложение, табл. П. 5):

$$\Delta_f G_{298}^0 (Fe^{2+}) = -84,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298}^0 (Fe^{3+}) = -10,5 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, $\Delta_r G^0$ этой пары составит $(-84,9 + 10,5) = -74,4 \text{ кДж/моль}$. В то же время для пары $(MnO_4^- + 8H^+)/ (Mn^{2+} + 4H_2O)$ окислительная способность дается выражением

$$\Delta_r G_{298}^0 = \frac{1}{5} \left\{ \left[\Delta_f G_{298}^0(\text{Mn}^{2+}) + 4\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) \right] - \Delta_f G_{298}^0(\text{MnO}_4^-) \right\}.$$

Подстановка соответствующих значений $\Delta_f G_{298}^0$ из табл. П. 5 дает $\Delta_r G_{298}^0 = -150$ кДж/моль. Это означает, что окислительная способность второй пары выше, чем первой.

Существует и другой способ установления окислительной способности полуреакций. Как будет показано в гл. 16, вместо $\Delta_r G^0$ полуреакции можно использовать ее так называемый стандартный окислительно-восстановительный потенциал φ^0 (единица измерения – вольт), определяемый специальными электрохимическими методами (табл. П. 9). Чем больше φ^0 данной полуреакции, тем большей окислительной способностью она обладает. Так, для сопряженной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,77$ В, а для $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ $\varphi^0 = +1,53$ В.

Если известны φ^0 для двух полуреакций, то можно вычислить $\Delta\varphi^0$ для соответствующего им ионно-молекулярного уравнения. Если $\Delta\varphi^0$ больше нуля, то данная реакция может самопроизвольно протекать слева направо. Например, для реакции (14.32), составленной из двух полуреакций (14.36); (14.37), $\Delta\varphi^0 = +1,53 - (+0,77) = 0,76$ В и, следовательно, она осуществима на практике. Ранее мы складывали полуреакции (14.36); (14.37), однако значения φ^0 приведены в таблицах для полуреакций, записанных как реакции восстановления – присоединения электрона: $v_1 \text{Ox}_1 + ze = v'_1 \text{Red}_1$; $v_2 \text{Ox}_2 + ze = v'_2 \text{Red}_2$. В этом случае для получения суммарного ионно-молекулярного уравнения их нужно вычитать друг из друга (из полуреакции с большим φ^0 вычитаем полуреакцию с меньшим φ^0), а не складывать.

Итак, зная ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, можно поставить ей в соответствие две полуреакции для двух сопряженных пар окислитель-восстановитель. И, напротив, для любых двух сопряженных пар можно установить ионно-молекулярное уравнение, в котором соблюдается условие равенства суммы зарядов исходных веществ и продуктов реакции.

Обычно на практике при исследовании окислительно-восстановительных процессов «танцуют от печки» – начинают с подбора полуреакций, с помощью которых можно было бы осуществить желаемое химическое превращение. Однако существуют и «обратные задачи», когда для окислительно-восстановительного процесса счи-

тается известной суммарная реакция в молекулярной форме, т. е. известны формульные единицы всех реактантов, и требуется подобрать для нее стехиометрические коэффициенты. Это более трудная задача, чем комбинирование полуреакций, потому что по суммарной молекулярной реакции бывает сложно выделить сопряженные пары окислитель–восстановитель. Например, пусть предложено найти стехиометрические коэффициенты для следующего суммарного уравнения:



Здесь не сразу видно «кто есть кто» в окислительно-восстановительном смысле.

В таких случаях на помощь приходит доброе старое понятие – *степень окисления*: каждому атому в составе молекулы или сложного иона по определенным правилам приписывается формальный заряд, характеризующий окислительное состояние элемента. В случае простых ионов степень окисления элемента совпадает с зарядом иона. Степень окисления элемента в простом веществе принимается равной нулю. Равна нулю и сумма степеней окисления всех атомов или ионов, входящих в состав молекулы.

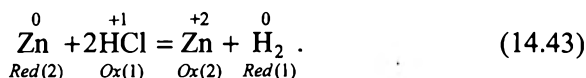
Некоторые элементы почти во всех своих соединениях проявляют одну и ту же степень окисления. Эти степени окисления используются в качестве опорных значений при определении степеней окисления других элементов. Так, водород и кислород в соединениях имеют обычно степени окисления +1 и –2 соответственно; щелочные металлы K, Na имеют степени окисления +1; галогены F, Cl, Br обычно –1. Например, согласно вышеизложенному, степень окисления азота в ионе NO_3^- равна +5, поскольку на кислород приходится $3(-2) = -6$ единиц заряда, а результирующая степень окисления нитрат-иона должна быть равной –1. Степени окисления железа и хлора в FeCl_2 равны +2 и –1 соответственно. Важность понятия «степень окисления» применительно к окислительно-восстановительным реакциям состоит в том, что при окислении степень окисления элемента увеличивается, а при восстановлении – уменьшается. Например, железо окисляется от степени окисления +2 в FeCl_2 до степени окисления +3 в FeCl_3 .

Все химические реакции по этому принципу можно разбить на два класса, как уже отмечалось в начале этого раздела: 1) обменные реакции, идущие без изменения степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, и 2) реакции, идущие с изменением степени окисления – окислительно-восстановительные (редокс) реакции.

Внутри последнего класса можно провести дальнейшую классификацию с учетом вышеизложенных пояснений (14.3).

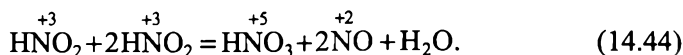
1. Реакции междучастичного переноса электронов.

Частицы окислителя и восстановителя разные по природе – реакция гетерочастичная, протекающая с изменением степеней окисления атомов в разных ΦE (а), например,



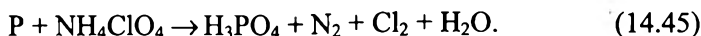
Здесь числа над символами элементов соответствуют степеням окисления.

Частицы окислителя и восстановителя – одинаковые по природе – реакция гомочастичная (б) (диспропорционирования, дисмутации, самоокисления-самовосстановления – терминология в литературе). При этом уменьшается и увеличивается степень окисления атомов одного и того же элемента:

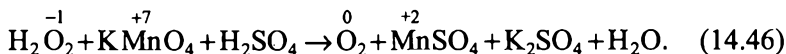


2. Реакции внутривчастичного переноса электронов. Окислитель и восстановитель отдельные атомы (ионы): а) одного элемента, например $\begin{array}{ccc} -3 & +5 & +1 \\ \text{NH}_4 & \text{NO}_3 & = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}, \end{array}$ и б) – разных элементов, входящих в ΦE , например $\begin{array}{ccc} +5 & -2 & -1 \quad 3 \quad 0 \\ \text{KClO}_3 & = & \text{KCl} + \frac{3}{2}\text{O}_2. \end{array}$ Здесь происходит изменение степеней окисления одинаковых (а) и разных (б) атомов в одной и той же молекуле. Отметим, что в литературе для реакций типа 2а) имеется неустойчивая терминология: реакции контрдиспропорционирования, конмутации, контрпропорционирования, коммутации.

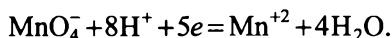
3. Реакции гибридные, включающие как междучастичный, так и внутривчастичный перенос электронов:



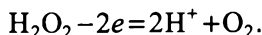
Вернемся теперь к реакции (14.42) и проанализируем ее с точки зрения изменения степеней окисления, участвующих в ней элементов:



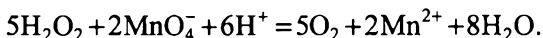
Оказывается, что в этой реакции окислителем – захватчиком электронов – является марганец, а пероксид водорода – восстановителем. Поэтому одна из полуреакций имеет уже знакомый нам вид



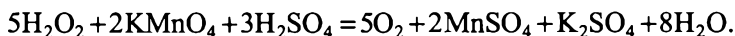
Вторая полуреакция –



Ионно-молекулярную реакцию, соответствующую этим полуреакциям, получим их сложением после умножения первой из них на 2, а второй – на 5:

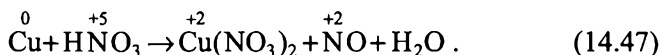


От этого уравнения легко перейти к молекулярному уравнению путем учета ионов-наблюдателей K^+ и SO_4^{2-} , фигурирующих в (14.42):

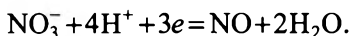


Непосредственная проверка на равенство числа атомов каждого элемента в левой и правой частях этого уравнения показывает, что стехиометрические коэффициенты подобраны правильно.

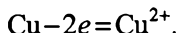
В этом примере для солеобразования использовалось отличное от окислителя и восстановителя соединение – серная кислота. В более сложных случаях либо окислитель, либо восстановитель, кроме участия в процессе переноса электронов (*редокс-взаимодействие* (РВЗ), могут участвовать и в обменном взаимодействии (ОВЗ) – солеобразовании. В таких случаях при переходе к молекулярному уравнению нужно добавить в его левую часть необходимое для обменного процесса количество окислителя или восстановителя. Рассмотрим, например, реакцию



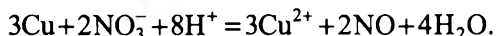
Здесь первая полуреакция имеет вид



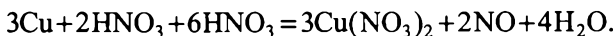
Вторая полуреакция описывает окисление меди:



Суммарное ионно-молекулярное уравнение получим, складывая эти полуреакции после умножения первой на 2, второй – на 3:

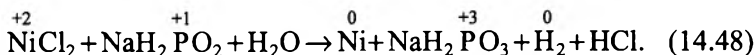


При переходе к молекулярному уравнению нужно учесть, что на каждые три атома меди должны приходиться две восстанавливаемые молекулы азотной кислоты и еще шесть молекул, дающих нитрат-ионы. Поэтому молекулярное уравнение имеет вид

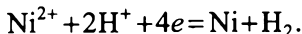


До сих пор были рассмотрены по методу **полуреакций** наиболее простые примеры *симметричных редокс-реакций*, в которых исходные вещества представлены одной окисленной и одной восстановленной формами, а продукты реакции также соответствующими сопряженными одиночными формами */Red(1) и Ox(2)/*, т. е. число окисленных и восстановленных форм одинаковое.

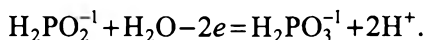
Следует иметь в виду, что иногда могут встретиться случаи множественного изменения степеней окисления – *асимметричные редокс-реакции*, а не только у двух формульных единиц, как в большинстве приведенных выше примерах. Кстати, (14.45), как видно, – асимметричная редокс-реакция (по продуктам). Рассмотрим следующую такого вида реакцию:



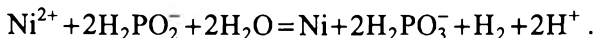
Здесь в восстановительную полуреакцию нужно включить ионы никеля и ионы H^+ : *Ox(1)–Ni²⁺*, *Ox(2)–H⁺*



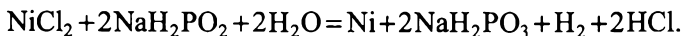
Окислительная полуреакция имеет вид $Red - H_2PO_2^{-1}$:



Ионно-молекулярное уравнение получим сложением указанных полуреакций, вторая из которых предварительно умножается на 2:



Добавив к этой реакции ионы-наблюдатели (Cl^- , Na^+), получим следующее молекулярное уравнение:



Рассмотренный метод полуреакций для составления стехиометрических уравнений редокс-реакций наиболее распространенный и менее трудоемок по сравнению с алгебраическим, поскольку в основе последнего лежат громоздкие расчеты баланса каждого вида атомов.

Заканчивая рассмотрение данного метода, полезно иметь в виду следующие приемы:

а) при «поиске» полуреакций нужно определить степени окисления элементов в формульных единицах редокс-взаимодействия в левой и правых частях молекулярного уравнения;

б) далее следует написать окислительную и восстановительную полуреакции в соответствии со степенями окисления и уравнивать их по числу электронов;

в) сложением полуреакций перейти к ионно-молекулярному уравнению и, наконец, добавив ионы-наблюдатели (обменный процесс), – к молекулярному. При составлении уравнений полуреакций полезно помнить два правила.

1. Если окислитель или восстановитель содержит больше кислорода, чем продукт полуреакции, то освобождающийся кислород (условно в форме O^{2-}) связывается в кислотных растворах ионами H^+ в воду, а в нейтральных растворах – в гидроксид-ионы: $O^{2-} + 2H^+ = H_2O$; $O^{2-} + H_2O = 2OH^-$.

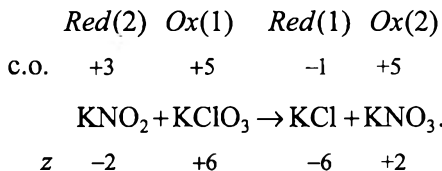
2. Если окислитель или восстановитель содержит меньше атомов кислорода, чем продукт реакции, то недостаток их восполня-

ется в кислотных и нейтральных растворах за счет молекулы воды ($\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$), а в основных растворах – за счет гидроксид-ионов ($2\text{OH}^- = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$).

В заключение остановимся на эквивалентном способе составления стехиометрических уравнений редокс-реакций, в основе которого лежат фундаментальный закон химии – закон химических эквивалентов – и современная трактовка понятия химического эквивалента (см. Введение, § 3). Напомним соотношение для химического эквивалента вещества (i): $\mathcal{E}(i) = \Phi E(i)/z(i)$, где знаменатель $z(i)$ – эквивалентное число (целое 1, 2, 3...), зависящее в общем случае от вида реакции, в которой участвует вещество i . Для редокс-реакций величина z соответствует числу принимаемых электронов ΦE (окислитель – Ox) или отдаваемых электронов, если ΦE – восстановленная форма (восстановитель – Red). Поэтому для окислительно-восстановительного взаимодействия (редокс-взаимодействия, РВЗ) (14.33) закон эквивалентов можно записать с учетом редокс-форм исходных веществ и продуктов реакции (без учета веществ, иногда и частиц среды, участвующих в обменных взаимодействиях):

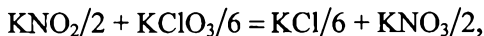
$$\sum_i \mathcal{E}(i) = \sum_i \mathcal{E}'(i), \quad (14.49)$$

где \mathcal{E} и \mathcal{E}' – эквиваленты исходных веществ и продуктов реакции. По соотношению (14.49) находят весьма просто так называемые основные стехиометрические коэффициенты ординарного редокс-взаимодействия (симметричная реакция). Ниже рассматриваются конкретные примеры с учетом предложенной классификации и нумерации типов реакций.

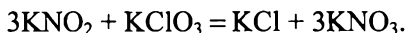


Здесь и ниже принята система обозначений: с.о. – степень окисления соответствующего элемента, входящего в ΦE окисленной и восстановленной форм веществ; z – число принимаемых (+) и от-

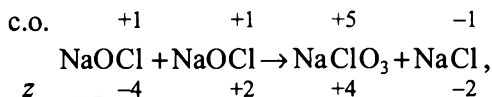
даваемых (–) электронов формульной единицей вещества. Тогда по уравнению (14.49) имеем взаимосвязь эквивалентов:



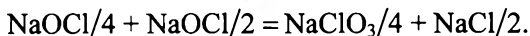
здесь и далее значению z соответствует, естественно, абсолютная величина числа принимаемых и отдаваемых электронов. Приводя к общему знаменателю и используя правило наименьшего кратного, приходим к стехиометрическому уравнению редокс-реакции:



Это наиболее простой пример *симметричной* реакции, в которой исходные вещества представлены одной окисленной и одной восстановленной формами, а продукты реакции являются также соответствующими сопряженными одиночными формами */Red(1) и Ox(2)/*, т. е. число окисленных и восстановленных форм одинаковое.



реакция также является симметричной. Взаимосвязь эквивалентов:

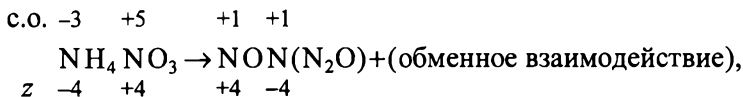


Как и в предыдущем примере, получим окончательное стехиометрическое уравнение:



В обоих рассмотренных случаях реакции протекают без обменных процессов, связанных с участием частиц среды.

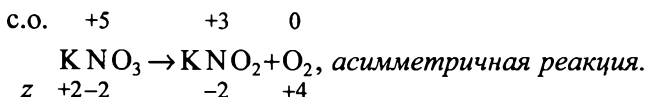
В следующем примере появляются частицы среды (молекулы H_2O).



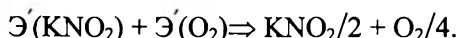
имеется полный электронный баланс в обеих частях *внутреннего электронного переноса*, $\Delta z = 0$. В этом случае написанные формульные единицы веществ соответствуют реальным частицам, а в общее стехиометрическое уравнение окислительно-восстановитель-

ного взаимодействия входят с целочисленным множителем ($k = 1, 2, 3, \dots$), в соответствии с которым далее ведется баланс по обменному взаимодействию. В приведенном случае $k = 1$, тогда в обменное взаимодействие (процессы между ионами) включаются $4\text{H}^+ + 2\text{O}^{2-} = 2\text{H}_2\text{O}$; если $k = 2$, то будет удвоение стехиометрических коэффициентов обоих процессов. В итоге получим: в первом случае – $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, а во втором – $2\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{N}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$.

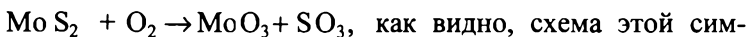
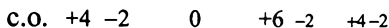
Следует иметь в виду, что O^{2-} – это условная частица для расчета баланса в обменном процессе.



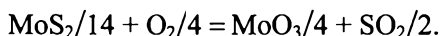
В левой части $\Delta z = 0$, т. е. формульная единица выступает как реальная (их число определяется фактором k , величина которого зависит от редокс-процесса правой части):



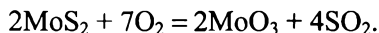
Откуда следует: $k = 2$ и уравнение запишется



метричной реакции включает три внутримолекулярных электронных переноса, причем все они с дисбалансом $|\Delta z|$: 14, 4, 2 для каждой формульной единицы соответственно. Соотношение эквивалентов для редокс-взаимодействия будет:

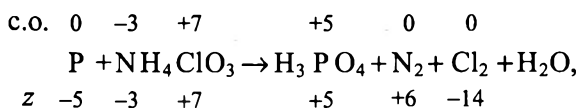


С учетом наименьшего кратного (левая часть) получим стехиометрическое уравнение



В рассмотренной гибридной реакции все формульные единицы участвуют в редокс-взаимодействии.

Рассмотрим пример ранее приведенной гибридной реакции, где имеет место также и обменный процесс, а редокс-взаимодействие является асимметричным (в левой части – две, а в правой части три окислительно-восстановительных формы):



тогда для окислительно-восстановительного взаимодействия соотношение эквивалентов для левой части будет: $\text{P}/5 + \text{NH}_4\text{ClO}_4/4$, т. е. $4\text{P} + 5\text{NH}_4\text{ClO}_4$. С учетом образования молекулярных форм азота и хлора уравнение в левой части нужно удвоить: $8\text{P} + 10\text{NH}_4\text{ClO}_4$.

В итоге редокс-взаимодействие можно выразить:

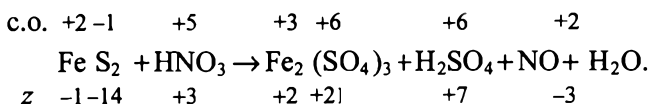


Для обменного процесса остались 16H^+ и 8O^{2-} , которые образуют $8\text{H}_2\text{O}$. В результате получается стехиометрическое уравнение



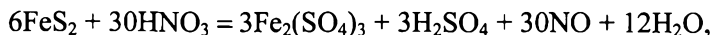
Это был наиболее сложный случай протекания редокс-реакции, когда в одной из частей уравнения имеется более двух форм (в правой части – 3), проявляющих окислительно-восстановительные свойства. В такого вида реакциях выбирают ту часть уравнения, где менее трех редокс-форм, по ним составляют соотношение по закону эквивалентов и находят стехиометрию, по которой с учетом баланса составляют стехиометрию другой части уравнения.

Приведем еще один пример такого же вида реакции, являющейся также асимметричной:

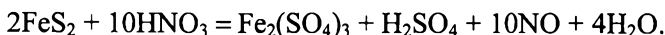


Поскольку в продуктах отсутствуют ионы NO_3^- , азотная кислота как среда в обменных процессах исключена, т. е. она является только окисленной формой. В левой части имеются два вида, а в

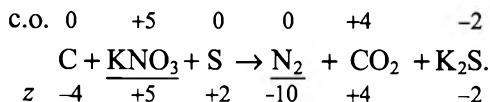
правой – три вида частиц редокс-взаимодействия, стехиометрию устанавливаем по эквивалентам левой части ($\text{FeS}_2/15 + \text{HNO}_3/3$), откуда следует соотношение $2(3\text{FeS}_2 + 15\text{HNO}_3)$, множитель 2 обусловлен удвоенными атомами железа в формульной единице, входящей в правую часть процесса. В результате получаем стехиометрическое уравнение:



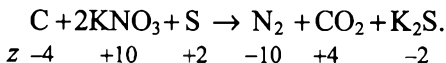
или



Для сложных *асимметричных* процессов можно дать некоторые практически важные приемы достаточно быстрого составления стехиометрических уравнений; проиллюстрируем это на примерах неординарных процессов.



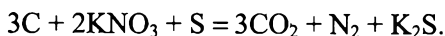
После записи связи исходных веществ и продуктов в виде формульных единиц составляем сбалансированное соотношение атомов элементов, участвующих в электронных переносах (пока отсутствует баланс по атомам N) с учетом степеней окисления (в сбалансированном уравнении), под каждой составляющей этого редокс-взаимодействия проставляем новые z .



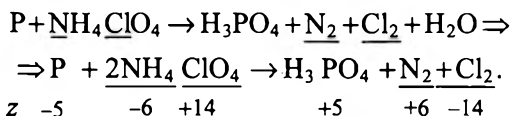
После этого для каждой части (левой и правой) приводим соотношения: $\sum(\text{Ox}_i)/\sum z_i + \sum(\text{Red}_i)/\sum z_i$ и для правой части $\sum(\text{Ox}'_i)/\sum z_i + \sum(\text{Red}'_i)/\sum z_i$. Для нашего случая имеем:

$$(2\text{KNO}_3 + \text{S})/12 + \text{C}/4 = \text{CO}_2/4 + (\text{N}_2 + \text{K}_2\text{S})/12.$$

Как и ранее, с учетом наименьшего кратного приходим к стехиометрии для каждой части общего процесса:



Аналогично рассмотрим реакцию, которая была представлена выше:



Здесь имеет место внутренний перенос электронов, который соответственно учитывается в правой части ($\text{N}_2 + \text{Cl}_2$). С учетом z и эквивалентов получаем: $(2\text{NH}_4\text{ClO}_4)/8 + \text{P}/5$ и $\text{H}_3\text{PO}_4/5 + (\text{N}_2 + \text{Cl}_2)/8$, откуда следует стехиометрическое уравнение: $8\text{P} + 10\text{NH}_4\text{ClO}_4 = 8\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{N}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

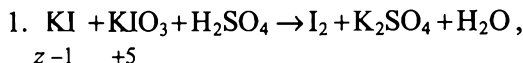
В заключение остановимся на обменных процессах, протекающих с участием молекул воды, сопровождающих редокс-взаимодействие. Характер этих процессов в зависимости от кислотности (рН) среды в обобщенном виде можно представить через эквиваленты по отношению к иону H^+ .

1. Кислотная среда – $\mathcal{E}(\text{H}^+) = \text{H}^+$, $\mathcal{E}(\text{O}^{2-}) = (\text{O}^{2-})/2$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}/2$, в результате имеем $\mathcal{E}(\text{H}^+) + \mathcal{E}(\text{O}^{2-}) = \mathcal{E}(\text{H}_2\text{O})$ и $2\text{H}^+ + \text{O}^{2-} = \text{H}_2\text{O}$.

2. Щелочная среда – $\mathcal{E}(\text{OH}^-) = \text{OH}^-$, $2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$.

3. Нейтральная среда – $\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$, $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Рассмотрим некоторые примеры в соответствии с нумерацией сред.



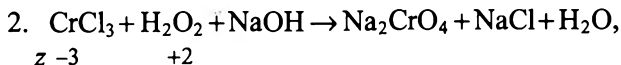
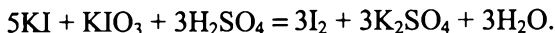
редокс-взаимодействие будет:



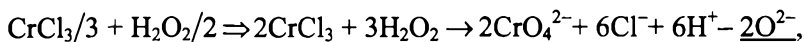
С учетом среды обменный процесс выразится уравнением



стехиометрия суммарного процесса выразится



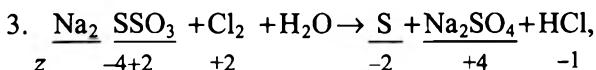
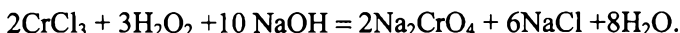
редокс-взаимодействие левой части будет



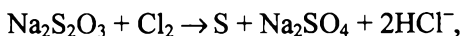
как видно, здесь имеется отрицательный дисбаланс по O^{2-} (-2O^{2-}). Для обменных реакций в щелочной среде, как указано выше, находим



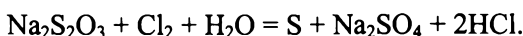
С учетом этих равенств получим стехиометрическое уравнение



здесь – внутренний перенос электронов, редокс-взаимодействие можно представить



как видно, имеется дисбаланс ($-\text{O}^{2-}$ и -2H^+), который покрывается участием среды в обменном процессе $\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$. Тогда общее стехиометрическое уравнение будет



Итак, в этой главе рассмотрены два больших класса реакций, протекающих в растворах электролитов. Первый (кисотно-основные взаимодействия) был связан с переносом протонов в системе двух пар сопряженных кислот – оснований. Второй (окислительно-восстановительное взаимодействие) связан с переносом электронов в системе двух пар сопряженных окислителей – восстановителей. Естественным образом возникает идея объединить их в одну общую теорию. Первым, по-видимому, это осуществил М.И. Усанович (1939), который включил окислительно-восстановительные процессы в круг кислотно-основных реакций. По Усановичу кислота – это вещество, которое может отщеплять катионы, включая протон, или присоединять анионы, включая электрон; основание – вещество, которое может присоединить протон и другие катионы или отдавать электрон и другие анионы.

Еще более радикальная теория разработана Р. Пирсоном (1963), согласно которой практически все вещества делятся на четыре класса: жестких и мягких кислот и жестких и мягких оснований.

Жесткие кислоты по Пирсону – это акцепторные, т. е. обладающие склонностью к электрону частицы с низкой поляризуемостью. Жесткие основания – это донорные частицы, которые отдают свои электроны другим частицам и обладают низкой поляризуемостью. К мягким кислотам относятся акцепторные частицы с высокой поляризуемостью, а к мягким основаниям – донорные частицы с высокой поляризуемостью. Исходя из такого деления, Пирсон сформулировал один из наиболее общих принципов в химии: *«Жесткие кислоты преимущественно реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями»*.

Усанович, и особенно Пирсон, приводят много примеров, иллюстрирующих полезность их подходов. Действительно, каждая из этих концепций систематизирует и анализирует большой объем химической информации и позволяет взглянуть на химические реакции с новой точки зрения. Однако для получения конкретных результатов наилучшим способом рассмотрения химических реакций в растворах электролитов пока все еще остается их деление на два рассмотренных в этой главе самостоятельных класса – кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций.

Глава 15

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

В этой главе кратко рассматриваются элементы химии дисперсных систем и коллоидных растворов, составляющих самостоятельную область – *коллоидную химию*. Ее рождение относят к 1861 г., когда Т. Грэм установил особенности этого раздела химии и предложил делить вещества на два самостоятельных класса: кристаллоиды (например, неорганические соли в водной среде) и коллоиды – клееподобные вещества в виде студня – геля, придающие водному раствору специфические свойства. С сегодняшних научных позиций такая классификация ошибочна.

Данная область химии в последнее десятилетие привлекла особое внимание физиков, химиков и технологов в связи с бурным развитием нанохимии и нанотехнологий, имеющих дело с дисперсным состоянием вещества наноразмеров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Такие системы представляют широкий интерес, начиная с проблем экологии, катализа и кончая микроэлектроникой, вычислительной техникой (разработка элементов оперативной и периферийной памяти, систем управления и др.).

В традиционном плане рассматриваемая область химии также важна для ряда промышленных производств и материалов: пластмассы, каучуки, резина, кожа, мех, текстиль, керамика и др.

15.1. Основные понятия и виды дисперсных систем

Коллоидная химия изучает не коллоидные вещества, а коллоидные гетерогенные системы, характеризующиеся определенной *степенью дисперсности* (раздробленности вещества). Раздробленное вещество (*дисперсная фаза*) в какой-то среде (*дисперсионная среда*) и представляет коллоидную систему. С учетом этой переменной по кинетическим характеристикам дисперсной фазы делят системы на две группы:

– свободно-дисперсные системы, когда дисперсная фаза подвижная (например, мутная вода);

– связно-дисперсные системы, в этом случае дисперсная фаза неподвижная (например, композиты, драгоценные камни). В предыдущих разделах понятие «раздробленность вещества» нами практически не рассматривалось, это новая переменная.

Свободно-дисперсные системы в зависимости от дисперсности дисперсной фазы (размер частиц или пор L , см) классифицируют на три вида:

1) грубодисперсные системы ($L \geq 10^{-4}$) – суспензии, эмульсии;

2) промежуточные системы ($L = 10^{-4} \dots 10^{-5}$) – дымы, пористые тела;

3) высокодисперсные системы ($L = 10^{-5} \dots 10^{-7}$) – собственно коллоидные системы, наносистемы.

Таким образом, коллоидные растворы занимают положение, близкое к молекулярным системам. К третьему виду относятся также *золи* (своеобразные растворы). К ним относятся: лиозоли (от греч. *lio* – растворяю; от лат. *sole* – раствор) (жидкая дисперсионная среда); аэрозоли (дисперсионная среда – газ); твердые золи (сплавы, драгоценные камни, самоцветы).

В качестве количественной меры дисперсности, помимо размера частиц или пор, часто используют величину удельной поверхности ($S_{уд}$), т. е. величину поверхности единицы массы вещества (m^2/g). Вполне естественно с ростом $S_{уд}$ увеличивается доля молекул (атомов) на поверхности частиц дисперсной фазы, обладающих избытком энергии, которая приобретена в процессе диспергирования.

В зависимости от агрегатного состояния Дф/Дс (Дф – дисперсная фаза, Дс – дисперсионная среда) дисперсные системы делят на 9 групп:

1) Т/Ж – золи, суспензии (например, мутная вода);

2) Ж/Ж – эмульсии (капли жира в воде, молоко, кремы);

3) Г/Ж – газовые эмульсии, пены (например, мыльная вода);

4) Т/Т – твердые коллоидные растворы (сплавы, самоцветы, ситаллы);

5) Ж/Т – пористые тела, гели (например, адсорбенты, влажные грунты);

6) Г/Т – пористые и капиллярные системы, ксерогели (пемза, силикагель, активированный уголь);

7) Т/Г – аэрозоли (пыли, дымы, смог, радиоактивные аэрозоли);

8) Ж/Г – аэрозоли (туман, облака, тучи);

9) Г/Г – системы с флуктуациями плотности (атмосфера Земли).

В зависимости от природы дисперсионной среды иногда пользуются терминами: гидрозоль (Дс – вода), органозоль (Дс – органическая среда), аэрозоль (Дс – газ).

Указанная классификация весьма условна, поскольку с уменьшением размера частиц дисперсной фазы (в области молекулярных размеров) теряется смысл использования понятия агрегатного состояния. Поэтому в последнее десятилетие и появились термины: наночастицы, наносистемы, нанохимия, нанотехнологии и др.

На границе раздела фаз дисперсная фаза/дисперсионная среда имеет место межфазное (межмолекулярное) взаимодействие. В зависимости от вида этого взаимодействия дисперсные системы делят на две группы:

а) лиофильные (от греч. *phileo* – люблю, любящий растворение), характеризуются сильным взаимодействием; в результате порой происходит самопроизвольное диспергирование, при котором рост энергии Гиббса дисперсной фазы компенсируется сильным уменьшением энтальпии (сольватация и др.) – мыла, растворы ВМС в растворителях и др.;

б) лиофобные (от греч. *phobos* – страх, боящийся растворения), имеет место слабое взаимодействие, когда не может происходить самопроизвольного диспергирования.

Способы получения дисперсных систем весьма разнообразны. Для невысокой дисперсности широкое применение нашли дисперсионные приемы самопроизвольного диспергирования:

механическое воздействие (истирание, дробление, расщепление при помощи различных видов мельниц, дробилок);

ультразвуковое воздействие (кратковременное $10^{-4} \dots 10^{-5}$ с сжатие-расширение);

электрическое воздействие (электроэрозия, вольтова дуга, высокотемпературная плазма и высоковакуумное распыление);

химическое воздействие (экстракция, селективное растворение).

Для получения высокодисперсных систем ($10^{-6} \dots 10^{-7}$ см) используют преимущественно конденсационные приемы – формирование новой фазы или кластерных наносистем из молекул атомов и ионов, как правило, в условиях высоких значений пересыщения ($\gamma = p_i/p_s$, C_i/C_s , где p_s , C_s – равновесные значения давления газа и концентрации в растворе компонента i):

а) физическая конденсация (кристаллизация, конденсация из парообразного, газообразного состояний);

б) химическая конденсация (например, образование золь AgCl , BaSO_4 , гидроксидов металлов при химической реакции).

Коллоидно-дисперсные системы характеризуются специфическими физико-химическими свойствами, что и способствовало их широкому применению как в науке, так и технике.

Оптические свойства – изменение вследствие гетерогенности (межфазовой поверхности) в отражении, преломлении и поглощении электромагнитных волн. Поверхность и поверхностные слои важны для коррозии, гетерогенного катализа и электроники. Для изучения размера, формы частиц, удельной поверхности и их концентрации используется наряду с классическими оптическими методами (ИК-, УФ-спектроскопии, комбинационного рассеяния) нетрадиционные методы – электронная микроскопия, дифракция медленных электронов, вторичная ионная масс-спектрометрия, Оже-спектроскопия, полевая ионная микроскопия (испарение и ионизация атомов с поверхности под действием электрического поля).

Молекулярно-кинетические свойства – непрерывное хаотическое перемещение частиц в ультрадисперсных системах по законам статистики (тепловое броуновское движение); в случае крупнодисперсных систем – колебательное движение частиц около равновесного положения. Исследования именно этих свойств исторически послужило фундаментом законов статистики (Максвелл, Больцман, Гиббс) и второго закона термодинамики.

Осмотическое давление (см. гл. 12, § 12.2) – в дисперсных системах и в растворах ВМС. Для последних разработана теория Флори – Хаггинса, учитывающая отклонения их поведения от идеальных растворов. По аналогии с уравнением состояния идеального и реального газа она учитывает молекулярную массу полимера и его взаимодействие с растворителем.

15.2. Элементы термодинамики и кинетики дисперсных систем

Как уже было сказано, в рассматриваемом разделе химии с появлением представлений о дисперсности и поверхности на границе раздела фаз Дф/Дс (для наносистем понятие «дисперсная фаза»

становится неприемлемой в ряде случаев) возникла необходимость учитывать эту специфику как с позиций термодинамики, так и кинетики. Поэтому для дисперсной системы уравнение Гиббса (см. гл. 7 (7.11)) необходимо дополнить слагаемыми: $\sigma \Delta S$ – работа образования межфазной поверхности ($\text{Н} \cdot \text{м}$), где σ – удельная поверхностная энергия – *поверхностное натяжение* (интенсивный фактор, Н/м), S – межфазная поверхность (экстенсивная величина, м^2); $\phi \Delta q$, где ϕ , q – электрический потенциал и заряд поверхности соответственно. В итоге имеем уравнение

$$\Delta G \leq -S \Delta T + V \Delta p + \sum \mu_i \Delta n_i + \sigma \Delta S + \phi \Delta q. \quad (15.1)$$

Для изобарно-изотермических процессов (p , $T = \text{const}$)

$$\Delta G \leq \sum \mu_i \Delta n_i + \sigma \Delta S + \phi \Delta q. \quad (15.2)$$

Из (15.2) следует значение поверхностного натяжения:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, p, n_i, q}. \quad (15.3)$$

При $\Delta G < 0$ идут самопроизвольные процессы в системе, а $\Delta G = 0$ отвечает состоянию равновесия.

Равновесные адсорбционные процессы в дисперсных системах как химического, так и физического характера (см. гл. 10) описываются фундаментальным уравнением Гиббса:

$$\Gamma_i = \frac{C_i}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C_i} \right)_{i \neq j}, \quad (15.4)$$

где C_i – концентрация адсорбата i ; Γ_i – избыточная величина его адсорбции. Значение Γ_i следует из соотношения: $\Gamma_i = V(C_{0,i} - C_i)/S$, где V – объем фазы, $C_{0,i}$; C_i – начальная и конечная (равновесная) концентрации компонента i в объеме фазы, т. е. $[\Gamma_i] = \text{моль } i/\text{м}^2$.

Таким образом, соотношение (15.4) показывает взаимосвязь всех величин процесса адсорбции $\Gamma = f(C, \sigma, T)$. Обычно эту связь выражают в виде изотерм адсорбции ($T = \text{const}$), т. е. адсорбционных кривых (рис. 15.1): $\Gamma_i - C_i$ или $\sigma - C_i$.

Величина σ в дисперсных системах в ряде случаев сильно зависит от вводимых небольших добавок веществ (k). В зависимости от вида влияния на поверхностное натяжение их делят на две группы:

а) поверхностно-активные вещества (ПАВ), снижающие σ и $(d\sigma/dC_k) < 0$;

б) поверхностно-инактивные вещества (ПИВ), повышающие незначительно σ и $(d\sigma/dC_k) \geq 0$.

В кинетику дисперсных систем обычно включают их устойчивость, т. е. постоянство их свойств во времени: это прежде всего дисперсность и распределение частиц дисперсной фазы по объему. Поэтому различают два вида устойчивости:

а) *седиментационная устойчивость* (иногда ее называют кинетической устойчивостью), т. е. устойчивость системы к разделению фаз при *седиментации*;

б) *агрегативная устойчивость*, способность системы сохранять частицы дисперсной фазы от их укрупнения за счет процесса *агрегации*.

Седиментация – это процессы выделения частиц дисперсной фазы за счет сил гравитационного поля (например, осаждение твердых частиц в жидких фазах, осветление мутной воды со временем) или центробежных сил (центрифугирование).

Агрегативная устойчивость может касаться как лиофильных систем (термодинамически устойчивых), так и лиофобных систем (термодинамически неустойчивых). В отличие от лиофильных в лиофобных системах устойчивость определяется кинетикой агрегации (коагуляции) и последующей седиментации.

В развитие этой области кинетики большой вклад внесли отечественные (Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау) и зарубежные ученые (Е. Фервей, Дж. Овербек) – так называемая теория ДЛФО (первые буквы фамилий ученых).

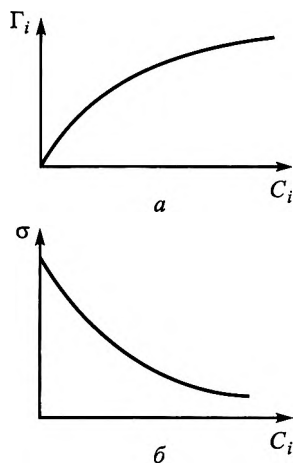


Рис. 15.1. Изотерма адсорбции:

а – зависимость адсорбции Γ_i от концентрации адсорбата C_i ;
б – зависимость поверхностного натяжения σ от концентрации адсорбата C_i

Эти теоретические разработки базируются на теории межмолекулярного взаимодействия (см. гл. 4) и строении двойного электрического слоя ДЭС (гл. 16, § 16.3). Из этих работ вытекает, что коагуляция в лиофобных системах может быть двух видов, значительно различающихся по скоростям коагуляции ($r_{\text{кг}}$), быстрая и медленная: $r_{\text{кг}} = -dC/dt$, $V = \text{const}$ и C – концентрация частиц (их число в единице объема V).

Теория быстрой коагуляции была разработана М. Смолуховским (1916) и позже дополнена В. Мюллером. В основе этой теории лежат многие положения химической кинетики (см. гл. 10): движение частиц (диффузионное броуновское), подчиняющееся закону Фика; укрупнение частиц – бимолекулярный процесс без энергии активации со стерическим множителем, равным 1; монодисперсность и сферическая форма частиц. Мюллером учтена полидисперсность и несферическая форма частиц. В целом для многих дисперсных систем (золи) кинетические кривые хорошо согласуются с экспериментальными.

Теория медленной коагуляции разработана Н.А. Фуксом (1934) и в дальнейшем развита И.В. Петряновым-Соколовым применительно к аэрозольным системам. В этой теории в отличие от предыдущего варианта учитывается энергия отталкивания между частицами, энергия активации не равна нулю, а стерический множитель $P < 1$. Весьма удобной характеристикой устойчивости дисперсных систем является так называемый *фактор устойчивости* (коэффициент стабильности) W , равный отношению констант скоростей быстрой (K_6) и медленной коагуляции (K_m), т. е. $W = K_6/K_m$.

ЧАСТЬ IV

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Электрохимия – один из сравнительно молодых разделов химии. Можно даже указать год рождения электрохимии – 1791, когда в трудах Болонской академии вышла статья итальянского физиолога и анатома Л. Гальвани «Трактат о силах электричества при мышечном движении». В трактате среди других был описан замеченный им необычный феномен: препарированная лягушка висела на медном крючке, закрепленном на железных перилах балкона. Когда лапа лягушки случайно коснулась балкона, лягушка ожила – лапы ее начали делать такие движения, как будто она прыгала. Это и была первая электрохимическая цепь, состоящая из двух металлов и электролита между ними (электролитом в данном случае служила жидкость тела лягушки).

В 1834 г. М. Фарадей сформулировал два закона электролиза, которые стали основой электрохимии и послужили сильнейшим стимулом для ее развития. Фарадею принадлежат и такие утвердившиеся в науке термины, как «электролит», «электрод», «анод», «катод», «анион», «катион», «ион». Именем Фарадея названа часто используемая в электрохимии константа F , равная произведению элементарного электрического заряда и числа Авогадро.

Предметом современной электрохимии по-прежнему являются процессы, протекающие в *гальванических элементах*, и обратные им процессы *электролиза*. В обоих случаях исследуемые системы – электрохимические цепи – включают в себя растворы (расплавы) электролитов и электроды (твердые электронные проводники), а также, по крайней мере три границы раздела фаз: две границы – электрод – электролит и одна между двумя электродами. Кроме того, специально организованные границы раздела могут быть и в жидкой фазе. На каждой такой границе или поверхности раздела возникает электрический потенциал, обусловленный переходом через границу свободных зарядов в неэквивалентном количестве.

Поэтому, согласно Дж. Бокрису, можно определить электрохимию как науку, «изучающую свойства электролитов и заряженных поверхностей раздела».

Прикладное значение электрохимии исключительно велико. Это, во-первых, индустрия всевозможных источников тока, мировой выпуск которых исчисляется в десятках миллиардов единиц. Во-вторых, это крупномасштабное – десятки миллионов тонн – промышленное производство электролизом такого металла, как алюминий, и такого химического соединения, как гидроксид натрия.

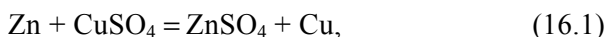
В этой части учебного пособия «кратко, но подробно» рассмотрены химические превращения окислительно-восстановительного типа (см. гл. 14, § 14.2), которые происходят в растворах или расплавах на электродах – электродные процессы (гл. 16 – гальванические элементы, гл. 17 – электролиз), т. е. когда имеется пространственно направленный поток электронов – электрический ток. В гл. 18 рассмотрена коррозия металлов, обусловленная как электрохимическими процессами (перенос электронов, микронаправленный на локальных участках – случайно упорядоченный электрический ток), так и окислительно-восстановительными реакциями металлов с газами.

Глава 16

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

Гальванический элемент – это электрохимическая цепь, составленная из электронных (металлы) и ионных (растворы) проводников, при замыкании которой на внешнее сопротивление в ней генерируется электрический ток. В основе работы любого гальванического элемента лежат окислительно-восстановительные реакции, протекающие раздельно: на отрицательном электроде (*анод*) – окисление, на положительном (*катод*) – восстановление.

Рассмотрим, например, следующую редокс-реакцию:



в результате которой атомы цинка окисляются, а ионы меди восстанавливаются. Как было показано в гл. 14, любую окислительно-восстановительную реакцию можно представить в виде двух полуреакций. В нашем случае они имеют вид



Обе эти полуреакции можно проводить раздельно, например, поместив цинковую пластинку в раствор ZnSO_4 , а медную – в раствор CuSO_4 , отделив эти растворы друг от друга пористой стеклянной перегородкой, как это показано на рис. 16.1, *а*. При этом образуется гальванический элемент, носящий название элемента Даниэля–Якоби. При подключении элемента Даниэля–Якоби к внешнему сопротивлению положительные заряды перемещаются внутри элемента слева направо, а отрицательные – справа налево. Поток электронов во внешней цепи направлен слева направо.

Еще один способ оформления гальванического элемента на основе той же токообразующей реакции (16.1) показан на рис. 16.1, *б*. В этом случае растворы ZnSO_4 и CuSO_4 находятся в отдельных

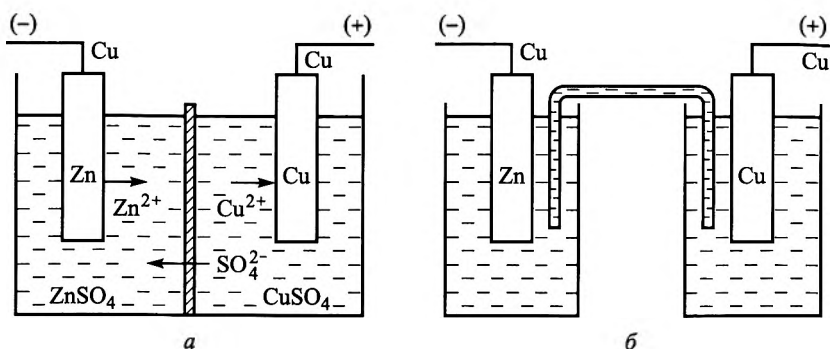


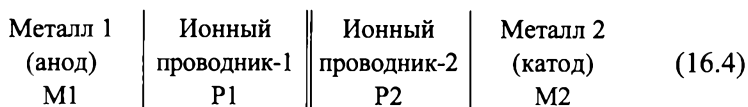
Рис. 16.1. Элемент Даниэля–Якоби с контактом электролитов через пористую перегородку (а) и с солевым мостиком (б)

сосудах, соединенных между собой посредством так называемого «солевого мостика» – электролитического ключа. Он представляет собой изогнутую трубку, заполненную концентрированным раствором электролита, не участвующего в электродных процессах ((16.2), (16.3)). Подвижности катиона и аниона этого электролита должны быть близки – например, KCl и др.

Реакция (16.1) будет иметь место и при погружении пластинки цинка в раствор CuSO_4 . Однако в этом случае процессы окисления и восстановления совмещены и отсутствует *электрический ток* – пространственно направленное движение электронов.

Электрохимическую цепь, образующую гальванический элемент, принято в общем виде представлять в виде специальной схемы, в которой в определенной последовательности слева направо перечисляются тип проводников и границы раздела между ними. Границу между металлом и электролитом обозначают вертикальной сплошной линией, а границу между двумя растворами – двумя вертикальными линиями при использовании солевого мостика и пунктиром – в случае пористых перегородок. Первым в схеме перечисляется электрод, который является анодом.

Типичная схема гальванического элемента имеет следующий вид:

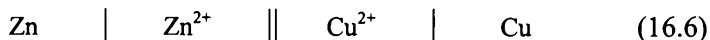


Здесь M1, M2 – металлы электродов; P1 и P2 – растворы электролитов.

Например, схема элемента Даниэля – Якоби (см. рис. 16.1, б) запишется следующим образом:



Возможно также указывать вместо растворов только ионы, участвующие в полуреакциях. В этом случае при записи через активные ионы эта же схема будет иметь вид



Основные типы электродов представлены на рис. 16.2. Каждый электрод в элементе Даниэля – Якоби представляет собой

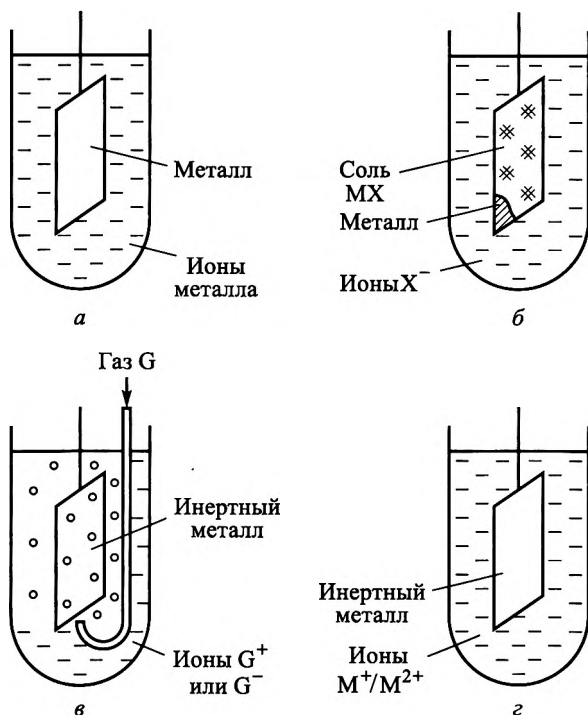


Рис. 16.2. Основные типы электродов: электрод первого рода (а); электрод второго рода (б); газовый электрод (в); окислительно-восстановительный электрод (г)

металл, помещенный в раствор, содержащий ионы этого металла (рис. 16.2, а).

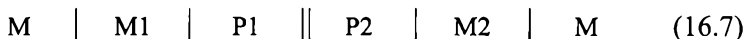
При замыкании гальванического элемента на внешнее сопротивление в нем происходят нестационарные процессы, связанные с протеканием токообразующей реакции и постепенным расходом реагентов. Поэтому электрическое напряжение на электродах элемента во времени изменяется. Однако для элемента можно ввести понятие *электродвижущей силы* (ЭДС), являющееся основной величиной, которую определяют экспериментально в условиях отсутствия тока.

16.1. ЭДС гальванического элемента и электродные потенциалы

ЭДС гальванического элемента определяется как разность электрических потенциалов на концах правильно разомкнутого элемента. В это определение входят два понятия, которые требуют некоторых пояснений:

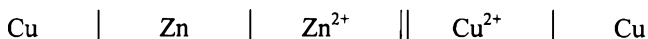
1. *Электрический потенциал* – это работа, необходимая для перемещения единичного положительного заряда из бесконечно удаленной точки внешнего пространства в какую-либо точку в объеме проводника. На практике можно измерить только разность потенциалов между точками, находящимися внутри одной фазы, например, в пределах одного и того же проводника. Поэтому возникает необходимость в понятии «правильной разомкнутости» элемента.

2. Элемент называют *правильно разомкнутым*, если оба его электрода находятся в контакте с одним и тем же проводником – металлом М. Схема правильно разомкнутого элемента имеет вид



Правильно разомкнутый элемент показан на рис. 16.3. В качестве металла М обычно используется медный проводник.

Например, схема правильно разомкнутого элемента Даниэля–Якоби (см. рис. 16.1, б) запишется следующим образом:



В этом случае ЭДС равна разности потенциалов между медным проводником, связанным с цинковым электродом и медным электродом.

тродом, а не разности потенциалов между цинковым и медным электродами.

Однако мало дать определение ЭДС и связанных с ней понятий, нужно еще и правильно ее измерить. Для правильного измерения необходимо к концевым проводникам электрохимической цепи (16.7) подвести компенсирующую разность потенциалов от внешнего источника постоянного тока так, чтобы ток от этого источника был направлен навстречу потоку электронов во внутренней цепи элемента. Схема такого компенсационного измерения ЭДС показана на рис. 16.4. Перемещением рычага откалиброванного потенциометра (R) добиваются отсутствия тока в цепи гальванометра, что свидетельствует о достижении точки компенсации.

По отношению к компенсационному измерению ЭДС все элементы делятся на обратимые и необратимые. *Обратимые* элементы позволяют измерять ЭДС с хорошей воспроизводимостью точки компенсации. *Необратимые* элементы характеризуются помимо токообразующей реакции наличием ряда самопроизвольных побочных химических превращений, что не позволяет однозначно найти точку компенсации. Ниже будут рассмотрены только об-

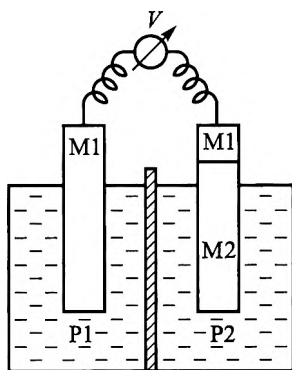


Рис. 16.3. Правильно разомкнутый гальванический элемент ($M1$, $M2$ – металлы электродов; $P1$, $P2$ – растворы электролита; V – вольтметр)

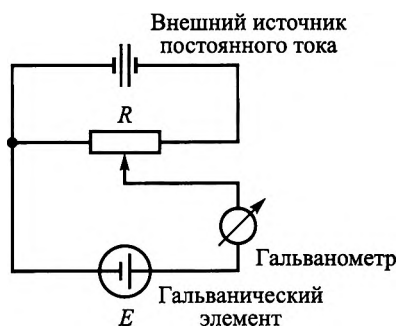


Рис. 16.4. Электрическая схема потенциометрического измерения ЭДС гальванического элемента (R – переменное сопротивление)

ратимые элементы, составленные соответственно из обратимых электродов.

В случае правильно разомкнутого гальванического элемента в пределах каждого проводника, входящего в его состав, электрический потенциал постоянен. Однако на границах фаз значение потенциала меняется скачком. Поэтому ЭДС любого правильно разомкнутого обратимого гальванического элемента можно рассматривать как сумму нескольких «скачков» потенциала на границе фаз $(I, J) - \Delta\Phi_{I,J}$.

Причина появления всех этих скачков потенциала, возникающих при соприкосновении, например двух проводников, обусловлена тем, что носители электрических зарядов (ионы, электроны) не находятся в равновесии при контакте двух разнородных фаз даже в том случае, если фазы не заряжены. Установление равновесия сопровождается возникновением соответствующего скачка потенциала. В гл. 7 и 12 отмечалось, что равновесие между фазами (жидкость/пар, жидкость/твердое и др.), когда в процессе участвуют незаряженные частицы (атомы, молекулы) устанавливается при равенстве химических потенциалов этих частиц в соответствующих фазах $\mu^I = \mu^J$. В случае переноса заряженных частиц (i) ситуация иная для установления равновесия. Любой i -й носитель электрического заряда нужно характеризовать его электрохимическим потенциалом $\tilde{\mu}$ в соответствующей фазе, представляющим сумму химического потенциала и слагаемого, зависящего от внутреннего электрического потенциала (Φ) фазы:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi, \quad (16.8)$$

где z_i – число элементарных зарядов i -го носителя; F – константа Фарадея, равная произведению элементарного заряда на число Авогадро ($9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль).

Поскольку равновесие частиц – носителей электричества – отвечает условию равенства их электрохимических потенциалов в фазах I и J , то между фазами возникает скачок электрического потенциала:

$$\Delta\Phi_{I,J} = \frac{\mu_i^I - \mu_i^J}{z_i F}. \quad (16.9)$$

Таким образом, скачек электрического потенциала между двумя фазами определяется *разностью химических потенциалов* носителя электричества в этих фазах и зарядом его частиц.

Рассмотрим в этой связи скачки потенциала в гальваническом элементе в порядке, представленном на схеме (16.7). Это, во-первых, контактная разность потенциалов, называемая *вольта-потенциалом*, между проводником М и металлом М1 (определяется разностью работ выхода электрона для этих металлов):

$$\Delta\Phi_{M/M1} = \Phi_M - \Phi_{M1}.$$

Следующий скачок потенциала возникает на границе между М1 и ионным проводником – раствором Р1 (принято называть *гальвани-потенциалом*):

$$\Delta\Phi_{M1/P1} = \Phi_{M1} - \Phi_{P1}.$$

Скачок потенциала на границе двух соприкасающихся растворов $\Delta\Phi_{P1/P2}$ называется диффузионным потенциалом. Гальвани-потенциал между Р2 и М2 обозначим через $\Delta\Phi_{M2/P2}$. Наконец, последний скачок потенциала $\Delta\Phi_{M/M2}$ (вольта-потенциал) соответствует границе между М и М2.

Условимся считать потенциалы, относящиеся к зоне анода (слева от границы растворов Р1 и Р2) – отрицательными, а потенциалы, относящиеся к зоне катода – положительными. Диффузионный потенциал может быть как положительным, так и отрицательным. Алгебраическая сумма всех перечисленных пяти скачков потенциала представляет собой ЭДС гальванического элемента Е:

$$E = \Delta\Phi_{M/M2} + \Delta\Phi_{M2/P2} + \Delta\Phi_{P2/P1} - \Delta\Phi_{M1/P1} - \Delta\Phi_{M/M1}.$$

С учетом того, что $\Delta\Phi_{M/M2} - \Delta\Phi_{M/M1} = \Delta\Phi_{M1/M2}$ – это контактная разность потенциалов между металлами электродов М1 и М2, окончательно получим

$$E = \Delta\Phi_{M2/P2} - \Delta\Phi_{M1/P1} + \Delta\Phi_{P2/P1} + \Delta\Phi_{M1/M2}. \quad (16.10)$$

Если диффузионный потенциал пренебрежимо мал, то ЭДС гальванического элемента будет содержать только три слагаемых:

$$E = \Delta\Phi_{M2/P2} - \Delta\Phi_{M1/P1} + \Delta\Phi_{M1/M2}. \quad (16.11)$$

Как уже отмечалось, ни одно из слагаемых правой части этого уравнения нельзя измерить. Однако, как утверждает русская поговорка, «нет худа без добра». Так, вместо скачка потенциала $\Delta\Phi_{M/P}$ можно использовать ЭДС элемента, составленного из исследуемого электрода М/Р и какого-либо электрода сравнения М₀/Р₀. Эту ЭДС называют *электродным потенциалом* и обозначают через φ .

Действительно, для элемента, составленного из указанных электродов, согласно (16.11), имеем

$$\varphi_1 = \Delta\Phi_{M1/P1} - \Delta\Phi_{M0/P0} + \Delta\Phi_{M1/M0}. \quad (16.12)$$

Аналогично для элемента с электродом М₂/Р₂ получим

$$\varphi_2 = \Delta\Phi_{M2/P2} - \Delta\Phi_{M0/P0} + \Delta\Phi_{M2/M0}. \quad (16.13)$$

Для разности электродных потенциалов справедливо следующее выражение:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta\Phi_{M2/P2} - \Delta\Phi_{M1/P1} + \Delta\Phi_{M1/M2}. \quad (16.14)$$

Сравнение (16.14) и (16.11) показывает, что ЭДС гальванического элемента можно представить как разность электродных потенциалов правого и левого электродов:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1. \quad (16.15)$$

В качестве электрода сравнения на основе международных соглашений используют *водородный электрод*, являющийся одним из примеров обратимых электродов. Потенциал водородного электрода в стандартных условиях принимают равным нулю. На схеме гальванического элемента, составленного из исследуемого и водородного электрода, первый электрод всегда помещается справа, а водородный – слева.

Таким образом, располагая значениями электродных потенциалов, определенных относительно стандартного водородного электрода, можно найти, согласно (16.15), ЭДС любой комбинации

электродов, а, зная зависимости электродных потенциалов от температуры и концентрации, можно установить, как зависит ЭДС от этих параметров. Указанные термодинамические зависимости являются предметом рассмотрения в § 16.2.

16.2. Уравнение Нернста для гальванического элемента и электродных потенциалов

Максимальная работа, которую может совершить гальванический элемент с ЭДС, равной E при прохождении через него zF кулонов, составит zFE джоулей. В то же время максимально возможная полезная работа – это, согласно второму началу термодинамики, убыль энергии Гиббса $-\Delta G$. Поэтому для термодинамически обратимого гальванического элемента выполняется следующее соотношение – основа термодинамики гальванического элемента:

$$-\Delta G = zFE. \quad (16.16)$$

Далее, изменение свободной энергии Гиббса можно отождествить с $\Delta_r G$ токообразующей редокс-реакцией общего вида (см. § 14.2):

$$\nu_1 Ox_1 + \nu_2 Red_2 = \nu'_1 Red_1 + \nu'_2 Ox_2. \quad (16.17)$$

Согласно изотерме Вант-Гоффа, $\Delta_r G$ связано с активностями реагентов следующим образом:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a^{\nu'_1}(Red_1) a^{\nu'_2}(Ox_2)}{a^{\nu_1}(Ox_1) a^{\nu_2}(Red_2)}. \quad (16.18)$$

С учетом (16.16) это уравнение можно представить в виде уравнения Нернста для гальванического элемента:

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a^{\nu'_1}(Red_1) a^{\nu'_2}(Ox_2)}{a^{\nu_1}(Ox_1) a^{\nu_2}(Red_2)}, \quad (16.19)$$

где множитель перед логарифмом для стандартной температуры

$$\frac{RT \cdot 2,303}{F} = \frac{8,314 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)} \cdot 298,15 \text{ К} \cdot 2,303}{96485 \text{ Кл/моль}} = 0,059 \text{ В.}$$

Отметим, что Нернст получил такого вида соотношение, где вместо активностей были концентрации, ибо в то время понятия активности еще не было в химии. Здесь через E^0 обозначено отношение $(-\Delta_r G^0/zF)$, где z – число электронов, которое должно пройти через гальванический элемент, чтобы в нем осуществилось однократное протекание суммарной реакции (16.17).

На основании уравнения (16.16) и соотношения Гиббса–Гельмгольца (см. гл.7, уравнения (7.5) и (7.7)) $\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p$ и $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ можно с помощью электрохимических данных (ЭДС – E и ее температурной зависимости dE/dT) получить сведения о термодинамике токообразующей реакции:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S = -zF \frac{dE}{dT}; \quad \Delta_r H = zFT \cdot \frac{dE}{dT} - zFE;$$

здесь $(\partial E / \partial T)_p = dE/dT$, поскольку процесс жидкофазный.

При активностях реагентов, равных единице, т. е. в стандартном состоянии, ЭДС гальванического элемента равна E^0 и носит название стандартной ЭДС. Из сравнения (16.18) и (16.19) следует, что E^0 связана с стандартной константой равновесия токообразующей реакции K^0 :

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{zF} = \frac{2,303RT}{zF} \lg K^0. \quad (16.20)$$

Уравнение (16.19) справедливо для любого гальванического элемента, в том числе и для элемента, содержащего водородный электрод в стандартном состоянии ($a(\text{H}^+) = 1$, $p(\text{H}_2) = 1$). Для последнего изменение энергии Гиббса условно принимается равным нулю, поэтому вся ее убыль относится ко второму электроду. Если записать полуреакцию этого электрода в общем виде



то для него будет справедливо уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}, \quad (16.22)$$

в котором под знаком логарифма стоит отношение активностей соответствующих (Ox)- и (Red)-форм.

Как и стандартная ЭДС элемента E^0 , стандартный электродный потенциал $\varphi_{Ox/Red}^0$ связан с изменением энергии Гиббса. Поэтому при $\varphi_{Ox/Red}^0 > 0$ значение $\Delta_r G^0$ реакции восстановления (16.21) меньше нуля, т. е. она является самопроизвольной. При $\varphi_{Ox/Red}^0 < 0$ самопроизвольным процессом является окисление.

Если известны $\varphi_{Ox/Red}^0$ для каждого электрода, входящего в состав гальванического элемента, то его стандартная ЭДС вычисляется как разность стандартных электродных потенциалов катода (+) и анода (–):

$$E^0 = \varphi_{Ox/Red}^0 (\text{катод}) - \varphi_{Ox/Red}^0 (\text{анод}) = \varphi_+^0 - \varphi_-^0 \quad (16.23)$$

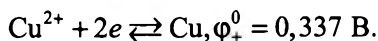
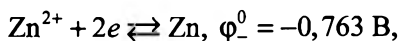
с учетом вышеназванных знаков.

Аналогичное выражение справедливо и для ЭДС элемента в нестандартном состоянии:

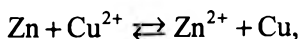
$$E = \varphi_{Ox/Red} (\text{катод}) - \varphi_{Ox/Red} (\text{анод}). \quad (16.24)$$

Электродные потенциалы $\varphi_{Ox/Red}^0$ для стандартных условий, кратко называемые стандартными электродными потенциалами, измерены и протабулированы для многих полуреакций типа (16.21) (см. приложение, например, табл. П.9).

Поскольку стандартные электродные потенциалы всегда относятся к полуреакциям типа (16.21), то токообразующая реакция в элементе находится как разность катодной и анодной полуреакций, а не как их сумма. Например, для элемента Даниэля–Якоби анодная и катодная полуреакции имеют вид



Токообразующая реакция как разность катодной и анодной полуреакций с учетом электронного баланса запишется следующим образом:

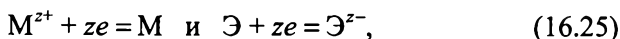


а для стандартной ЭДС получим

$$E_{298}^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В.}$$

Для условий, отличных от стандартных, электродные потенциалы можно рассчитать с помощью уравнения Нернста (16.22). В этой связи рассмотрим некоторые специальные варианты этого уравнения применительно к классификации основных типов электродов (см. рис. 16.2).

1. *Электроды первого рода* – металл М или неметалл Э (например, I; Se) в растворе, содержащем его ионы, соответственно, катионы и анионы. В этом случае электродные процессы выражаются уравнениями:



в которых через М и Э обозначены атомы металла и неметалла, а через M^{z+} и \mathcal{E}^{z-} – их z – зарядные ионы. В уравнении Нернста ионы металла будут фигурировать в качестве окисленной формы, а атомы металла – в качестве восстановленной формы. Поскольку активность чистой конденсированной фазы металла равна единице, то уравнение Нернста в этом случае примет вид

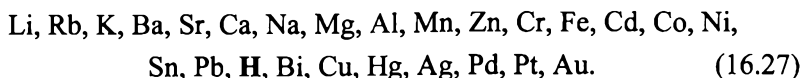
$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg a(M^{z+}). \quad (16.26)$$

Найдем с использованием этого уравнения электродный потенциал для полуреакции $Zn^{2+} + 2e = Zn$ при температуре 298 К. Если концентрация ионов Zn мала, например 0,01 моль/л, то его активность можно приравнять к концентрации. Значение $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 \text{ В}$ (см. приложение, табл. П.9). Следовательно, имеем

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg(0,01) = -0,822 \text{ В.}$$

К электродам первого рода иногда относят и *газовые электроды*, которые состоят из инертного металла, находящегося в одновременном контакте с газом и раствором, содержащим ионы этого газа (см. рис. 16.2, в). На них остановимся ниже.

Стандартный электродный потенциал является мерой восстановительной способности металла; его значение тем отрицательнее, чем эта способность выше. Если расположить металлы в порядке увеличения стандартного электродного потенциала, то их последовательность образует *ряд напряжений металлов*:



Ряд напряжений металлов охватывает большую группу электродов первого рода. В него всегда помещают кроме металлов также водород, что позволяет наглядно определить, какие металлы способны вытеснять водород из воды и водных растворов кислот.

Активные металлы, расположенные в начале ряда и имеющие сильно отрицательный стандартный электродный потенциал, вытесняют водород из воды. Металлы, расположенные между магнием и водородом, вытесняют водород из растворов кислот. При этом на поверхности некоторых металлов образуются защитные пленки из солей металлов и их оксидов, которые могут пассивировать металл. Металлы, расположенные в ряду напряжений правее водорода, имеют положительные электродные потенциалы. Водород вытесняет эти металлы из растворов их солей.

По отношению друг к другу любой металл с меньшим значением стандартного электродного потенциала будет вытеснять всякий другой металл с его большим значением из стандартных растворов солей этого металла. Металлы с положительными значениями стандартного электродного потенциала имеют тенденцию становиться катодом гальванического элемента тем более сильную, чем более положителен потенциал. Наоборот, металлы с меньшими значениями потенциала имеют большую тенденцию к тому, чтобы быть анодом гальванического элемента. Однако лишь немногие металлы характеризуются наличием обратимого равновесия по отношению к собственным ионам в растворе. К их числу относятся лишь медь, серебро, цинк, кадмий, ртуть.

2. *Электроды второго рода*, которые состоят из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения MX этого металла, погруженного в раствор хорошо растворимой соли, содержащий тот же анион, что и соль MX (см. рис. 16.2, б).

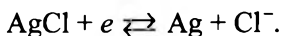
Электродный процесс, соответствующий этому электроду, имеет вид: $\text{MX (тв.)} + ze \rightleftharpoons \text{M (тв.)} + \text{X}^{z-}$.

Поскольку активности фаз постоянного состава MX и M равны единице, то уравнение Нернста для электрода второго рода запишется следующим образом:

$$\varphi_{\text{M/X}^-} = \varphi_{\text{M/X}^-}^0 - \frac{2,303RT}{zF} \lg a(\text{X}^-), \quad (16.28)$$

где $\varphi_{\text{M/X}^-}^0$ – стандартный потенциал электродов второго рода с активностью анионов X^- , равной единице (упрощенно дано $\text{X}^{z-} = \text{X}^-$).

В качестве примера можно привести часто используемый хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную пластинку с осажденным на ней хлоридом серебра, погруженную в раствор хлорида калия. Протекающая на этом электроде полуреакция имеет вид



На схеме гальванических элементов, включающих хлорсеребряный электрод, он изображается с участием всех его компонентов:

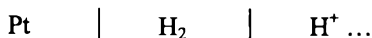


Поскольку активности твердых фаз Ag и AgCl равны единице, уравнение электродного потенциала для 298 К имеет вид

$$\varphi_{\text{Ag/AgCl,Cl}^-} = \varphi^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

3. Остановимся на *газовых электродах*. Такие электроды, как мы уже отмечали, состоят из инертного металла, не участвующего в электродном процессе, но обладающего способностью адсорбировать газ, который благодаря этому находится в контакте, как с металлом электрода, так и с раствором, содержащим ионы этого газа. Поскольку в соответствующих этим электродам полуреакциях участвуют газообразные реагенты, их электродные потенциалы зависят от парциальных давлений газов.

Наиболее важным газовым электродом является водородный электрод. На этом электроде протекает полуреакция $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ и в качестве инертного металла используется платина; часть схемы, относящаяся к этому электроду, имеет следующий вид:



Согласно уравнению Нернста (16.22), электродный потенциал водородного электрода дается следующим выражением:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}.$$

Если парциальное давление водорода равно единице, то с учетом того, что стандартный электродный потенциал водородного электрода по определению равен нулю, получим более простую зависимость

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+}. \quad (16.29)$$

Поскольку $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, то при 298 К эта зависимость примет вид

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}. \quad (16.30)$$

Так, в нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) имеем

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}.$$

Другим примером газового электрода, хотя и не вполне обратимого, может служить кислородный электрод, для которого электродная полуреакция имеет вид: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$. Окисленная форма включает в себя кислород и ионы водорода, а восстановленная – воду. Активность воды в разбавленных растворах можно считать равной единице. Следовательно, уравнение Нернста в этом случае запишется так:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{2,303RT}{4F} \lg [p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4].$$

Это уравнение при 298 К можно представить в виде

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{4} \lg p_{\text{O}_2}. \quad (16.31)$$

При стандартном значении относительного парциального давления кислорода и при значении стандартного электродного по-

тенциала 1,228 В (см. П.9), уравнение (16.31) еще более упрощается:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059\text{pH}. \quad (16.32)$$

Таким образом, потенциал кислородного электрода изменяется в зависимости от активности ионов H^+ точно так же, как и потенциал водородного электрода.

4. *Окислительно-восстановительные электроды.* К таким электродам относят электроды из неактивных металлов (обычно платина или золото), контактирующие с раствором, содержащим простые или сложные ионы какого-либо элемента в различных степенях окисления. В принципе, все электроды являются окислительно-восстановительными, однако такое название зарезервировано только для электродов, в которых все вещества, участвующие в электродной полуреакции, находятся в растворе, а металл электрода не активен (см. рис. 16.2, з).

Простейшим примером служит ферри-ферро электрод, представляющий платиновую пластинку, погруженную в раствор FeCl_2 и FeCl_3 , содержащий ионы железа различной валентности. Платиновая пластинка в таком растворе приобретает определенный потенциал, так как ионы железа превращаются друг в друга, согласно полуреакции $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, либо отдают платине излишние электроны, либо приобретают от нее недостающие.

На схеме гальванических элементов окислительно-восстановительный электрод следует записывать с указанием всех окисленных и восстановленных форм, находящихся в растворе. Например, ферри-ферро электрод изображают следующим образом:



В этом случае окисленной формой является ион Fe^{3+} , а восстановленной – Fe^{2+} , и уравнение Нернста будет иметь вид

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (16.33)$$

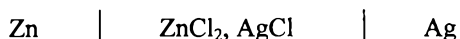
Таким образом, электродный потенциал в этой системе зависит только от отношения активностей, а не от их абсолютных значений.

Однако для электродных процессов с более сложными окислительно-восстановительными реакциями, например для реакций с участием воды, уравнение Нернста будет содержать большее число переменных активностей. Так, для электродного процесса $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ уравнение Нернста имеет вид

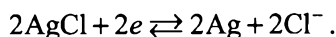
$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,507 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - \frac{8 \cdot 0,059}{5} \text{pH}. \quad (16.34)$$

Электродный потенциал в этой системе сильно зависит от pH раствора. Такую же зависимость имеют и другие системы, в реакциях которых присутствует вода: их электродные потенциалы имеют тем большую величину, чем ниже pH среды.

Большое разнообразие электродов влечет за собой и большое разнообразие гальванических элементов. Однако каждый из них можно отнести к одному из двух типов элементов: а) элементам с жидкостным соединением или элементам с переносом и б) элементам без переноса или элементам с одним электролитом. Типичный элемент с переносом – это элемент Даниэля–Якоби. В качестве примера элемента без переноса приведем следующий элемент:



Отрицательным электродом является металлический цинк, погруженный в раствор хлорида цинка. Положительный электрод – это рассмотренный выше хлорсеребряный электрод. Анодная реакция этого элемента совпадает с реакцией (16.2). Катодная реакция имеет вид:



До сих пор мы рассматривали электроды гальванического элемента, отличающиеся по химической природе и составляющие *химические гальванические элементы*. Как было видно, концентрация электролита в окислительно-восстановительной реакции оказывает непосредственное влияние на его электродный потенциал. На основе этого явления можно даже создать гальванический элемент, электроды которого состоят из одного и того же металла и погружены в одинаковый электролит, но с различной концентрацией ионов – это *концентрационные элементы*. Например, для элемента



разность электродных потенциалов между правым и левым электродом при 298 К составит следующую величину:

$$E = \frac{0,059}{z} [\lg C_{\text{Zn}^{2+}, \text{прав}} - \lg C_{\text{Zn}^{2+}, \text{лев}}] = \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{1}{0,01} \right) = 0,059 \text{ В.}$$

В данном разделе главы были рассмотрены электродные процессы в условиях нулевого электрического тока (термодинамически обратимые условия). При замыкании гальванического элемента на внешнее сопротивление, т. е. при протекании через него тока конечной силы, электродные процессы становятся неравновесными. При этом электродный потенциал положительного электрода понизится, а отрицательного – увеличится. Для анализа такого рода явлений требуется привлечение методов химической кинетики.

16.3. Кинетика электродных процессов в гальванических элементах

При замыкании гальванического элемента на внешнее сопротивление R через него начнет протекать ток конечной силы I . При этом напряжение $U = IR$ на концах электрохимической цепи станет меньше ЭДС E не только из-за падения напряжения на внутреннем сопротивлении элемента r , но главным образом за счет явления, называемого *поляризацией электродов*.

Поляризация каждого из электродов представляет собой изменение гальвани-потенциала на границе электрод – раствор по сравнению с его равновесным значением. Количественно поляризация характеризуется *перенапряжением* η – величиной, равной на аноде разности между электродным потенциалом при данном токе $\varphi_{I,a}$ и равновесным электродным потенциалом $\varphi_{p,a}$:

$$\eta_a = \varphi_{I,a} - \varphi_{p,a}. \quad (16.35)$$

Катодное перенапряжение η_k определяется как разность:

$$\eta_k = \varphi_{p,k} - \varphi_{I,k}. \quad (16.36)$$

При таком определении обе эти величины положительны и суммарное уравнение, определяющее U , имеет вид

$$U = E - (\eta_a + \eta_k) - Ir. \quad (16.37)$$

Явление поляризации обусловлено конечной скоростью электродных процессов, так как если бы эта скорость была бесконечно большой, то каждый электрод был бы способен пропустить ток любой силы без изменения электродного потенциала. Поэтому для анализа поляризации следует привлекать методы химической кинетики, рассматривая электродный процесс как сложную гетерогенную реакцию, протекающую на границе раздела между электродом и раствором.

Как и любая гетерогенная реакция, электродный процесс включает ряд последовательных стадий (см. гл. 10; § 10.1), таких как подвод реагентов к поверхности электрода, собственно электрохимический процесс (перенос электрического заряда через границу электрод – раствор) и, наконец, отвод продуктов соответствующей полуреакции от поверхности электрода. При рассмотрении всех этих стадий следует учитывать наличие *двойного электрического слоя* (ДЭС) – характерной структуры, присущей границе раздела электрод – раствор.

В случае электродов первого рода (активных металлов) образование ДЭС, например при переходе катионов металла в раствор, связано с тем, что металл заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Анионы, находящиеся в растворе, и свободные электроны металла притягиваются друг к другу и располагаются вблизи поверхности раздела фаз электрод – раствор по обе стороны от нее, как это показано на рис. 16.5, а. Возникающее при этом электрическое поле затрудняет растворение металла и усиливает обратный процесс. В итоге устанавливается динамическое равновесие и определенная разность потенциалов между металлом и раствором.

Характер изменения потенциала в ДЭС позволяет выделить в нем плотную и диффузную части (рис. 16.5, б). Плотная часть ДЭС, или *слой Гельмгольца*, образована гидратированными ионами, находящимися на минимальном расстоянии раздела фаз; по структуре он подобен конденсатору с металлическими обкладками с фиксированным расстоянием между ними, и потенциал в нем меняется линейно с расстоянием. Диффузная часть ДЭС, или *слой Гуи*, соответствует конденсатору, одна из обкладок которого не фиксирована, как бы «размыта» вследствие теплового движения

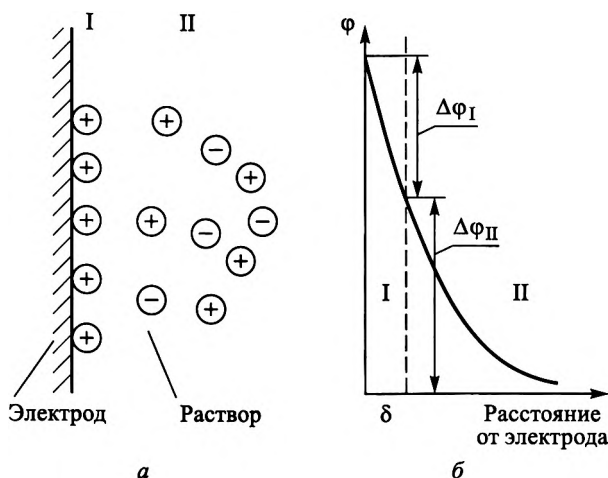


Рис. 16.5. Строение ДЭС (I – плотная часть ДЭС, II – диффузная часть ДЭС) (а); распределение потенциала в ДЭС (б)

ионов. По мере удаления от поверхности электрода количество избыточных ионов быстро убывает и раствор становится нейтральным. Межфазный скачок потенциала представляет собой сумму скачка потенциала в слое Гуи $\Delta\phi_{II}$ и скачка потенциала в плотной части ДЭС $\Delta\phi_I$.

Если преобладает переход ионов из раствора в металл, то металл заряжается положительно, раствор – отрицательно. Как и в предыдущем случае, электрический потенциал меняется скачком в пределах двойного электрического слоя, но знак заряда в нем меняется на противоположный.

Другой специфической особенностью, присущей только электрохимии, является возможность непосредственного измерения скорости r электродных процессов благодаря наличию прямой связи между скоростью и плотностью тока на электроде $r = i$. Действительно, определим плотность тока i (или i_s) как отношение полного тока I , проходящего через элемент, к площади поверхности электрода S . В то же время ток – это производная по времени (t) от количества электричества (q) в кулонах, прошедшего через электрод. При превращении в электродной полуреакции 1 моль вещества через поверхность S электрода пройдет zF/S Кл электричества. В общем случае при числе молей n для количества электричества имеем

$$q = zFn/S.$$

Следовательно, для плотности тока i получим

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{zF}{S} \frac{dn}{dt}. \quad (16.38)$$

Поэтому плотность тока может служить мерой скорости электродного процесса. Поскольку измерение тока проводится чисто физическим прибором – гальванометром, то имеет место уникальная возможность непосредственного измерения скорости химической реакции, минуя обычную процедуру многократного определения концентраций в различные моменты времени, необходимую при исследовании в других разделах химической кинетики.

Основным объектом изучения кинетики электродных процессов является *поляризационная кривая*, посредством которой две переменные величины: скорость процесса, мерой которой является плотность тока, и перенапряжение связываются между собой $\eta = f(i)$. Эта связь является симбатной: увеличение перенапряжения всегда сопровождается соответствующим увеличением плотности тока. Сопоставляя экспериментальные поляризационные кривые с теоретическими, можно установить лимитирующую стадию электродного процесса. Наиболее часто в качестве лимитирующих стадий фигурируют: разряд–ионизация (перенапряжение переноса заряда) и стадии доставки–отвода веществ к поверхности электрода (концентрационное перенапряжение). Рассмотрим простейшие теоретические поляризационные кривые для этих стадий.

1. *Стадии разряда–ионизации.* Пусть на электроде протекает полуреакция восстановления: $Ox + ze \rightleftharpoons Red$. Скорость этой реакции как обратимой реакции первого порядка можно представить в виде

$$i = zF \{k_+ [Ox] - k_- [Red]\}, \quad (16.39)$$

где величины в квадратных скобках соответствуют концентрациям окисленной и восстановленной форм; k_+ и k_- – константы скорости прямой и обратной реакций.

В отличие от обычных химических реакций, не связанных с переносом заряда, скорость электрохимических реакций зависит от скачка потенциала в плотной части ДЭС или, в первом приближе-

нии, от потенциала электрода ϕ . Поэтому можно предположить, что энергии активации прямой и обратной реакции являются линейными функциями потенциала электрода:

$$E_+ = E_{0+} + \alpha z F \phi, \quad (16.40)$$

$$E_- = E_{0-} - \beta z F \phi. \quad (16.41)$$

Здесь α и β – так называемые *коэффициенты переноса*, удовлетворяющие нормирующему условию $\alpha + \beta = 1$.

С использованием (16.40) и (16.41) константы скорости прямой и обратной реакций запишутся в виде, аналогичном уравнению Аррениуса:

$$k_+ = k'_+ \exp \left[-\frac{\alpha z F \phi}{RT} \right], \quad (16.42)$$

$$k_- = k'_- \exp \left[\frac{\beta z F \phi}{RT} \right], \quad (16.43)$$

где k'_+ и k'_- – следующие сокращения:

$$k'_+ = k_{0+} \exp \left[-\frac{E_{0+}}{RT} \right], \quad (16.44)$$

$$k'_- = k_{0-} \exp \left[-\frac{E_{0-}}{RT} \right]. \quad (16.45)$$

Подстановка (16.42) и (16.43) в (16.39) позволяет представить скорость окислительно-восстановительной реакции как функцию потенциала электрода ϕ в виде разности двух экспонент:

$$i = zF \left\{ k'_+ [Ox] \exp \left[-\frac{\alpha z F \phi}{RT} \right] - k'_- [Red] \exp \left[\frac{\beta z F \phi}{RT} \right] \right\}. \quad (16.46)$$

При $\phi = \phi_p$, когда плотность тока равна нулю, т. е. согласно (16.46) выполняется следующее условие:

$$k'_+ [Ox] \exp \left[-\frac{\alpha z F \phi_p}{RT} \right] = k'_- [Red] \exp \left[\frac{\beta z F \phi_p}{RT} \right] = i_0. \quad (16.47)$$

где i_0 – ток обмена, являющийся характерной постоянной электродного процесса.

Уравнение (16.46) с учетом (16.47) сильно упрощается, поскольку

$$\varphi = \varphi_p - \eta. \quad (16.48)$$

В результате этой замены для плотности катодного тока в функции от перенапряжения η получим следующее выражение:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\beta z F \eta}{RT} \right] \right\}. \quad (16.49)$$

Уравнение типа (16.41) было сначала получено А.И. Фольмером (1930) применительно к процессу электрохимического выделения водорода. В создании общей теории замедленного разряда основную роль сыграли исследования А.Н. Фрумкина (1933).

При больших значениях перенапряжения, когда $\eta \gg RT/(zF)$, уравнение (16.49) сводится к линейной логарифмической зависимости плотности тока от перенапряжения:

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha z F \eta}{RT} \quad (16.50)$$

или к линейной зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i. \quad (16.51)$$

Впервые такого рода зависимость была получена И. Тафелем (1905) посредством обработки экспериментальных данных, поэтому она носит специальное название – *уравнение Тафеля*. Уравнение (16.51) при наличии экспериментальных данных для η в функции от i позволяет найти основные параметры теории замедленного разряда α и i_0 из графика, построенного в координатах $\eta - \lg i$. Действительно, тангенс угла наклона прямой $\eta = a + b \lg i$ связан с α ($b = 2,303 RT/\alpha z F$), а отрезок, отсекаемый на оси ординат при плотности тока, равной единице – с i_0 ($a = -2,303 RT \lg i_0/\alpha z F$).

Ток обмена i_0 характеризует устойчивость потенциала электрода по отношению к явлению поляризации. Электроды с низким

значением тока обмена называются поляризуемыми электродами, а с высоким значением – неполяризуемыми.

2. *Стадия доставки – отвода* реагентов и продуктов. В этом случае концентрации окисленной $C_{s,Ox}$ и восстановленной $C_{s,Red}$ форм вещества у поверхности электрода не будут равны их концентрациям в объеме раствора C_{Ox} и C_{Red} . Так, на катоде $C_{s,Red} > C_{Red}$, а $C_{s,Ox} < C_{Ox}$. Уже само по себе такое отличие концентраций $C_{S,J}$ и C_J вызывает смещение потенциала от его равновесного значения. Например, для электродов первого рода равновесный потенциал дается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg C_J. \quad (16.52)$$

В то же время потенциал φ_S при концентрации $C_{S,J}$ будет меньше или больше равновесного:

$$\varphi^S = \varphi^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg C_{S,J}. \quad (16.53)$$

Разность между потенциалами, определяемыми этими уравнениями, равна перенапряжению, взятому со знаком минус:

$$-\eta = \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{C_{S,J}}{C_J}. \quad (16.54)$$

С другой стороны, разность концентраций $C_{S,J}$ и C_J вызывает диффузионный перенос вещества J по направлению к электроду или от электрода. Если принять, что слой Гельмгольца на катоде имеет толщину δ , в котором концентрация окисленной формы линейно изменяется от значения C_J до значения $C_{S,J}$, то количество вещества $n(J)$, продиффундирующего через этот слой за время t , будет равно в соответствии с первым законом Фика (см. гл. 10):

$$n_J = DtS \frac{C_J - C_{S,J}}{\delta}, \quad (16.55)$$

где D – коэффициент диффузии; S – поверхность электрода.

Плотность тока, соответствующую этому количеству вещества, можно найти, умножив (16.55) на zF :

$$i = zFD \frac{C_J - C_{S,J}}{\delta}. \quad (16.56)$$

Из соотношения (16.56) следует, что катодный ток может расти лишь до определенного предела, которому отвечает условие $C_{S,J} = 0$. Этот предельный ток равен:

$$i_d = \frac{zFDC_J}{\delta}. \quad (16.57)$$

Поделив (16.56) на (16.57), получим следующее выражение для отношения концентраций:

$$\frac{C_{S,J}}{C_J} = 1 - \frac{i}{i_d}. \quad (16.58)$$

Подстановка (16.58) в (16.54) дает искомую зависимость плотности тока от перенапряжения:

$$i = i_d \left[1 - \exp \left(- \frac{zF}{RT} \eta \right) \right]. \quad (16.59)$$

Из этой зависимости следует, что при больших перенапряжениях плотность тока стремится к своему предельному значению i_d , а при малом перенапряжении – линейно от него зависит.

В рассмотренных выше простейших ситуациях удастся получить аналитические выражения для зависимости плотности тока от перенапряжения. В более сложных случаях отсутствует единое аналитическое выражение для связи между этими переменными, и можно лишь задать систему дифференциальных и алгебраических уравнений, численное решение которой позволяет найти отдельные точки поляризационной кривой в интересующей области токов и перенапряжений.

В конкретном гальваническом элементе свой вклад в поляризацию электродов дают как электрохимическая, так и диффузионная стадии. При малой плотности тока скорость подвода и отвода вещества к электродам обычно бывает достаточной для того, чтобы концентрации у электродов мало отличались от концентраций в объеме. Но по мере увеличения плотности тока доля концентрационного перенапряжения возрастает и при очень больших токах наблюдается резкое падение напряжения, так как ток достигает

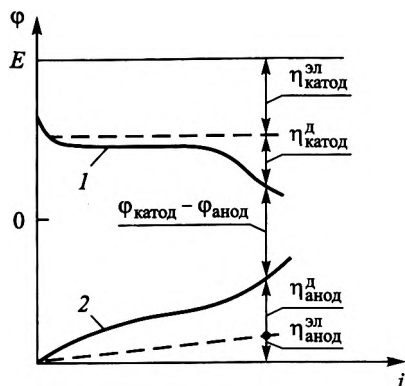


Рис. 16.6. Зависимость электродного потенциала от плотности тока для гальванического элемента с преобладающим катодным перенапряжением. Сплошными линиями показана сумма электрохимического и концентрационного перенапряжений на катоде (1) и аноде (2)

своего предельного значения. На рис. 16.6 представлены типичная диаграмма потенциал электрода — плотность тока для случая, когда основной вклад в суммарное перенапряжение гальванического элемента дает катод. Уменьшения концентрационного перенапряжения добиваются рациональным расположением электродов относительно друг друга и созданием организованных конвективных потоков.

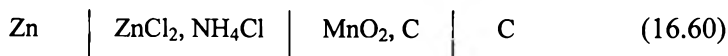
16.4. Гальванические элементы как химические источники тока

Способность гальванических элементов генерировать электрический ток очень широко используется в современной электротехнике, начиная от энергоустановок космических кораблей и спутников связи и кончая всем известными «батареями» для бытовой электроники.

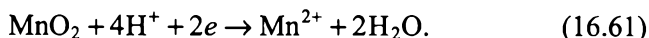
В принципе, для создания гальванического элемента пригодна любая окислительно-восстановительная реакция. Однако для создания гальванического элемента, который мог бы служить автономным источником энергопитания, выбор таких реакций существенно ограничен, так как в промышленности всегда важно не то, что возможно, а то, что возможно при условии экономической целесообразности. Такого рода условию больше всего отвечают

гальванические элементы, имеющие низкую стоимость исходных материалов, большую ЭДС, возможно меньшую поляризацию электродов, значительную удельную емкость (количество электричества, приходящееся на единицу массы элемента), высокую стабильность характеристик при хранении и др.

Одно из первых удачных решений было предложено Ж. Лекланше (1868). Диаграмма элемента Лекланше имеет вид

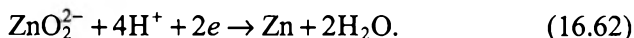


Таким образом, в элементе (16.60) имеется сочетание ионно-металлического электрода первого рода и окислительно-восстановительного марганцевого электрода. Токообразующая реакция состоит из полуреакции анодного растворения цинка и сопряженной катодной полуреакции восстановления диоксида марганца



Конструктивно элемент Лекланше оформлен в виде цилиндрической емкости из цинка с наружной оболочкой из картона или жести. В емкости находится пастообразный электролит, состоящий из раствора хлорида аммония с наполнителем (мука, крахмал), и погруженный в этот электролит угольный стержень, окруженный пористой оболочкой с порошковой смесью диоксида марганца и угля.

Элемент Лекланше является прототипом всех современных элементов однократного действия, работа которых прекращается после исчерпания активной массы анода. Такие элементы относят к классу *первичных источников тока*. В последние годы все большее применение в качестве первичных находят щелочные элементы. Электролитом в таком элементе, например, может служить раствор цинката калия и КОН. Анодная полуреакция в этом случае имеет вид

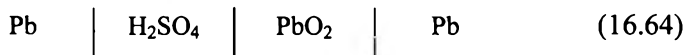


Сопряженный катодный процесс заключается в восстановлении диоксида марганца:



Помимо первичных разработаны и *вторичные источники тока*, или аккумуляторы. К этому классу относятся гальванические элементы, которые допускают многократное использование за счет регенерации активных веществ, участвующих в токообразующей реакции путем пропускания через аккумулятор электрического тока от другого источника.

Одним из наиболее распространенных аккумуляторов является свинцовый аккумулятор, изобретенный Г. Планте в 1859 г.:



Свинцовый аккумулятор представляет комбинацию электрода второго рода, свойствами которого обладает свинец благодаря небольшой растворимости сульфата свинца, и окисленного свинцового электрода. При протекании токообразующей реакции слева направо (разряд аккумулятора) на обоих электродах образуется сульфат свинца:



При пропускании постоянного электрического тока через аккумулятор (зарядка) направление реакции (16.65) меняется на противоположное.

ЭДС свинцового аккумулятора зависит от концентрации серной кислоты и обычно составляет ~ 2 В. Расход кислоты во время работы аккумулятора приводит к постепенному понижению напряжения на его зажимах. На практике установлено, что при снижении напряжения до значения 1,6 В, аккумулятор подлежит зарядке.

К достоинствам свинцового аккумулятора следует отнести высокое значение ЭДС, пологую разрядную характеристику (малое изменение напряжения во время работы) и дешевизну. К недостаткам относятся малый срок службы (от двух до пяти лет) и большая масса. Поэтому в последние годы все большее распространение получают аккумуляторы с щелочным электролитом. В таких аккумуляторах на одном электроде происходит восстановление трехвалентного никеля до двухвалентного, а на другом – растворение железа или кадмия. Электролитом служит 20 %-ный раствор гидроксида калия. Щелочные аккумуляторы имеют большой срок

службы (до 10 лет), они значительно легче свинцовых, но дают более низкое напряжение (1,4 В).

Наконец, еще одну группу химических источников тока составляют *электрохимические генераторы*, или *топливные элементы*. Особенностью такого рода элементов является непрерывная подача электрохимически-активных веществ к его электродам, что обеспечивает теоретически неограниченную продолжительность работы элемента.

В качестве окислителя в топливных элементах почти всегда используются чистый кислород или кислород воздуха. В качестве «топлива» возможно применение водорода, метанола, метана и др.

Основной задачей при разработке топливных элементов является задача обеспечения достаточно быстрого протекания электродных процессов при низких перенапряжениях. В настоящее время эта задача лучше всего решена применительно к водородно-кислородному элементу, схема устройства которого показана на рис. 16.7. В состав вспомогательного оборудования для этого элемента входят насосы для подачи газов-реагентов, конденсаторы для удаления образующейся воды из газовых потоков, теплообменники для поддержания желаемой температуры и др.

Диаграмма водородно-кислородного элемента имеет вид



где М – инертный электродный проводник, одновременно играющий роль катализатора электродного процесса. На аноде элемента протекает реакция окисления водорода, а на катоде восстанавливается кислород. Соответствующие полуреакции уже были рассмотрены по отдельности в § 16.2 для случая, когда в качестве электролита использовалась кислота. Для основного электролита полуреакции на аноде и катоде можно представить следующим образом:

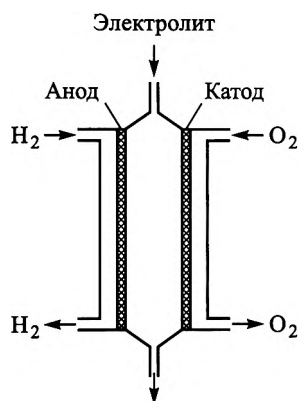
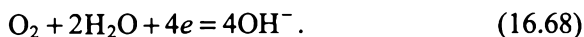
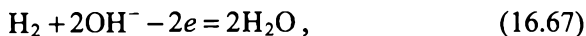


Рис. 16.7. Схема потоков водородно-кислородного топливного элемента



Просуммировав (16.67) и (16.68), получим уравнение токообразующей реакции



которое совпадает с суммарным уравнением для случая кислотного электролита. Поэтому выведенное ранее соотношение для электродных потенциалов (16.29) и (16.31) можно использовать при расчете ЭДС водородно-кислородного элемента и для случая основного электролита:

$$E = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2} - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 1,23 - 0,059\text{pH} - (-0,059\text{pH}) = 1,23 \text{ В}.$$

При парциальных давлениях газов, отличающихся от единичных, для E получим

$$E = 1,23 + \frac{2,303RT}{4F} \lg (p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2).$$

Таким образом, ЭДС водородно-кислородного элемента при постоянной температуре зависит только от парциальных давлений кислорода и водорода и не зависит от состава раствора, оставаясь одинаковой и в растворе основания и в растворе кислоты.

Впервые принципиальную возможность генерации электрического тока в гальваническом элементе, составленном из водородного и кислородного электродов, продемонстрировал У. Гров в 1839 г. Однако лишь спустя 100 лет Бэкону удалось создать более или менее удачную конструкцию элемента, работающего при 400 К и давлении $200 \cdot 10^5$ Па. Уже в 1950 г. он же сконструировал батарею из 40 топливных элементов общей мощностью 100 кВт при давлении $27 \cdot 10^5$ Па и температуре 500 К.

Результаты Бэкона вызвали настоящий бум исследований топливных элементов во всех развитых странах. В итоге удалось создать вполне надежные конкурентоспособные конструкции водородно-кислородных элементов, одна из которых в 1969 г. использовалась для обеспечения полета на Луну американских космических кораблей «Аполлон-11» и «Аполлон-12».

Прогресс в деле создания топливных элементов был обеспечен разработкой специальных пористых электродов, изготовленных спеканием порошков катализатора и угля. В качестве катализатора использовали металлы платиновой группы. На таких электродах уже при 300...400 К удалось достичь высоких скоростей восстановления кислорода и окисления водорода при небольших перенапряжениях.

Крупномасштабное применение водородно-кислородных топливных элементов напрямую связано с решением проблемы получения дешевого водорода. Разработка этой проблемы ведется по многим направлениям в рамках исследований по *водородной энергетике*, согласно которой считается, что именно водород как топливо обеспечит в будущем все энергетические потребности человечества. Один из вариантов получения водорода состоит, например, в переработке бытовых отходов с помощью водородовыделяющих бактерий. Используя этот водород в топливном элементе с воздушно-кислородным электродом, можно обеспечить электроэнергией небольшой город.

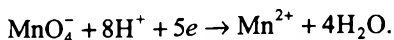
Наконец, при обсуждении водородно-кислородного элемента нельзя не отметить интересную аналогию между этим топливным элементом и живым организмом. В каждой клетке организма оказывается также идет «холодное горение» водорода в кислороде. Источником водорода является пищевой тракт, а источником кислорода – дыхательная система. Только в организме результатом многоступенчатого протекания реакции (16.69) является не генерация электрического тока, а синтез энергонасыщенного соединения – аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), которая обеспечивает при своем расщеплении до АДФ (аденозиндифосфат) все энергетические потребности организма. В конечном счете энергия, выделяющаяся при распаде АТФ, и есть та теплота, которая согревает организм теплокровных животных от мыши до человека.

Задачи для самостоятельного решения

16.1. Найдите изменение энергии Гиббса в элементе Даниэля–Якоби при 298 К и концентрациях растворов 1 моль/л.

Указание: используйте соотношение $\Delta_r G^\circ = -zFE^\circ$.

16.2. Рассчитайте значение электродного потенциала, присущего электродному процессу



при $\text{pH} = 1$ и 7 , в приближении $a_{\text{MnO}_4^-} = C_{\text{MnO}_4^-} = 1$ моль/л.

$$a_{\text{Mn}^{2+}} = C_{\text{Mn}^{2+}} = 1 \text{ моль/л}.$$

Указание: используйте соотношение $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = f(\text{pH})$, выведенное в § 16.2.

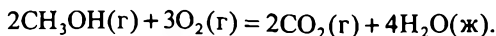
16.3. Уравнение Тафеля часто используется в виде следующего соотношения:

$$\eta = \beta \lg(i/i_0),$$

где β и i_0 – константы специфичные для данного метода и электролита.

Найдите перенапряжение η никелевого электрода при выделении водорода из щелочного раствора, если в этом случае $\beta = 0,1$ В, $i_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ А/м², $i = 10$ А/м².

16.4. Максимально возможный КПД экзотермической реакции определяют как отношение $\Delta_r G / \Delta_r H$. Определите в стандартных условиях КПД использующейся в топливных элементах реакции окисления метилового спирта водородом:



Указание: рассчитайте $\Delta_r G_{298}^\circ$ и $\Delta_r H_{298}^\circ$ по алгоритмам гл. 8 и 9.

Глава 17

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Электролизом называют процессы окисления и восстановления, происходящие в электрохимической цепи при прохождении через нее тока под действием внешней разности потенциалов U источника постоянного тока. Как и в случае гальванического элемента (см. гл. 16), электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а электрод, на котором происходит окисление – анодом. Однако в отличие от гальванического элемента при электролизе катод заряжен отрицательно, а анод – положительно. В ходе электролиза катионы движутся по направлению к катоду и восстанавливаются на этом электроде. Одновременно анионы движутся по направлению к аноду и окисляются на нем.

Еще одно отличие электролиза от процессов в гальваническом элементе состоит в том, что при электролизе практически всегда имеют дело с неравновесными условиями, когда через электрохимическую цепь протекает ток конечной силы. В этом случае нужно обязательно учитывать кинетику электродных процессов, т. е. поляризацию электродов (см. § 16.3). Однако если в гальванических элементах за счет поляризации снижается напряжение, то в случае электролиза, напротив, оно повышается по сравнению с разностью равновесных потенциалов электродов.

Наконец, конструктивное оформление аппаратов для проведения электролиза – электролизеров – резко отличается от конструктивного оформления гальванических элементов. В электролизерах либо предусматриваются специальные меры, предотвращающие вторичные реакции электролита с выделяющимися на электродах активными веществами, либо, напротив, создаются все условия для протекания такого рода реакций.

В этой главе последовательно рассмотрены: законы Фарадея, касающиеся материального баланса при прохождении электрического тока (§ 17.1); кратко кинетика электродных процессов при

электролизе (§ 17.2) и некоторые области промышленного применения электролиза (§ 17.3).

17.1. Количественные соотношения при электролизе. Законы Фарадея

В основе процессов электролиза лежат два фундаментальных положения, называемых *законами Фарадея* (1834), которые фактически определяют материальный баланс – связь между количеством (q) электричества и массой превращения вещества i (m_i).

1. Масса вещества, претерпевшего превращение (образование) при электролизе пропорциональна количеству электричества, прошедшему через электролит:

$$m_i = M_{\text{эк}, i} I t \alpha, \quad (17.1)$$

где $M_{\text{эк}, i}$ – электрохимическая эквивалентная масса вещества i (г/Кл) – определяет массу вещества, прошедшего превращение при прохождении 1 Кл; I, t – сила тока (А) и время его прохождения (с); α – выход по току (0–1), учитывающий расход тока (количества электричества) на побочные, вторичные процессы.

2. Массы различных веществ (i, j), образующихся при электролизе за счет прохождения одного и того же количества электричества ($q = \text{const}$), пропорциональны молярным массам их химических эквивалентов:

$$\frac{m_i}{m_j} = \frac{M_{\text{экв}, i}}{M_{\text{экв}, j}}. \quad (17.2)$$

Поскольку $M_{\text{эк}, i} = \frac{M_{\text{экв}, i}}{F}$, оба закона с современной точки зрения можно представить одной формулой:

$$m = \frac{M_{\text{экв}} q}{F}, \quad (17.3)$$

где m – масса выделяемого вещества; $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалентов этого вещества; при этом $\alpha = 1$.

Типичные задачи, решаемые с помощью законов Фарадея, сводятся либо к нахождению m при известном q , либо к нахождению q при фиксированном m . При этом обычно используют соотноше-

ния, связывающие q (Кл) с силой тока I (А) и временем его прохождения t (с): $q = It$.

Пример 17.1. При электролизе раствора сульфата меди на катоде выделилось 40 г меди. Какое количество электричества для этого понадобилось, если $\alpha = 1$?

Согласно (17.3), имеем $q = mF/M_{\text{экв}}$. Для меди $M_{\text{экв}} = 31,77$ г/моль. Следовательно, для q получим: $40 \cdot 96500 / 31,77 = 121500$ Кл.

Пример 17.2. Поставим себе задачу: найти силу тока, при пропускании которого в течение 30 мин через раствор нитрата серебра выделилось 10 г серебра, выход по току принять равным 1.

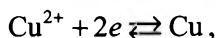
В этом случае (17.3) преобразуется к виду: $I = mF / (M_{\text{экв}} t)$. После подстановки конкретных значений величин, получим

$$I = \frac{10 \cdot 96500}{107,9 \cdot (30 \cdot 60)} = 4,97 \text{ А.}$$

До сих пор при решении задач мы принимали $\alpha = 1$. На практике масса выделившегося вещества, как правило, меньше теоретически возможного его значения. Отношение этих двух величин, выраженное в процентах, соответствует «выходу по току». Например, пусть в условиях первого примера вместо 40 г меди при прохождении через электролит 121500 Кл выделилось 37 г меди. Выход по току в этом случае $(37/40) \cdot 100 = 92,5$ %. И, следовательно, 7,5 % количества электричества расходуется на побочные реакции.

17.2. Кинетика электродных процессов при электролизе

Рассмотрим электролизер, содержащий два медных электрода, погруженных в раствор сульфата меди. В отсутствие внешнего источника тока на каждом электроде имеет место редокс-равновесие



приводящее к установлению равновесного электродного потенциала φ . Например, в 0,1 М растворе CuSO_4 при 298 К значение этого потенциала, согласно уравнению Нернста (см. § 16.2), равно

$$\varphi = 0,337 + 0,0295 \lg 0,1 = 0,31 \text{ В.}$$

Если подключить один из электродов к отрицательному полюсу внешнего источника тока, а другой – к положительному, то на катоде (–) избыток электронов сдвинет потенциал электрода в отрицательную сторону и начнется процесс восстановления $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$. Одновременно на аноде (+) потенциал электрода сместится в положительную сторону и начнется процесс окисления: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$.

Таким образом, при прохождении электрического тока через электролизер потенциалы электродов отклоняются от равновесных – электроды поляризуются. Как и в случае гальванических элементов, явление поляризации можно характеризовать перенапряжением η (см. § 16.3), определив его для катода и анода следующим образом:

$$\eta_{\text{к}} = \varphi_{\text{рк}} - \varphi_{I, \text{к}}, \quad (17.4)$$

$$\eta_{\text{а}} = \varphi_{I, \text{а}} - \varphi_{\text{ра}}. \quad (17.5)$$

Здесь $\varphi_{\text{рк}}$, $\varphi_{\text{ра}}$ – равновесные потенциалы электродов; $\varphi_{I, \text{к}}$, $\varphi_{I, \text{а}}$ – потенциалы электродов при токе I , а $\eta = \eta_{\text{к}} + \eta_{\text{а}}$.

Типичная зависимость потенциала электродов от плотности тока i показана на диаграмме (рис. 17.1).

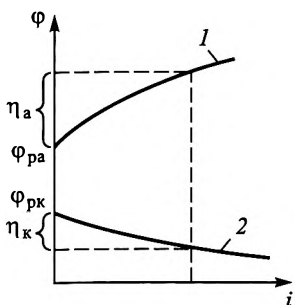


Рис. 17.1. Зависимость электродного потенциала от плотности тока при электролизе:

1 – поляризация анода;
2 – поляризация катода;
 $\varphi_{\text{ра}}$, $\varphi_{\text{рк}}$ – равновесные потенциалы электродов

С.В. Горбачевым предложен экспериментальный температурно-кинетический метод определения вида электродной поляризации по температурной зависимости $\ln i - 1/T$ при $\eta = \text{const}$ (приложение уравнения Аррениуса к электрохимическому процессу):

а) серия линейных зависимостей с постоянным углом наклона при различных η – концентрационная поляризация;

б) серия линейных зависимостей с переменным углом наклона при варьировании η – электрохимическая поляризация;

в) серия кривых с максимумом при разных η – поляризация, обусловленная образованием новой фазы (газ, твердое вещество). В случаях а) и б) по наклонам

прямых находим значения энергий активации $(E_a)_\eta$ для концентрированной поляризации величина энергии активации не более 10 кДж/моль и не зависит от η , а для электрохимической поляризации ее величина находится в интервале 40...80 кДж/моль при некотором уменьшении с ростом η .

Поляризация электродов – необходимое условие протекания электролиза. При этом внешнее напряжение должно превышать разность равновесных потенциалов, т. е. $U_{\text{разл}} = \varphi_{\text{рк}} - \varphi_{\text{ра}}$, эту величину называют равновесным напряжением разложения электролита, при этом $\eta = 0$.

Возникновение катодного и анодного перенапряжений сильнейшим образом влияет на последовательность электродных процессов при электролизе водных растворов электролитов, в которых всегда присутствуют ионы H^+ и OH^- . Эти ионы также могут наряду с другими либо окисляться, либо восстанавливаться. При наличии нескольких видов ионов общий принцип определения очередности разряда – ионизации ионов – формулируется следующим образом: *на катоде в первую очередь протекает полуреакция с наиболее положительным электродным потенциалом, а на аноде – с наиболее отрицательным.*

Рассмотрим конкретные примеры действия этого принципа отдельно для катодных и анодных процессов.

1. Катодные электродные процессы, приводящие к выделению простых веществ. На катоде при электролизе водных растворов могут протекать либо полуреакция восстановления катиона металла, либо полуреакция восстановления иона водорода H^+ (в нейтральных и щелочных средах протекает полуреакция $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$). Поэтому при определении их очередности следует учитывать как величину равновесного потенциала полуреакции восстановления ионов водорода, так и величину катодного перенапряжения водорода.

В случае нейтральных растворов равновесный электродный потенциал восстановления водорода равен $-0,41$ В (см. § 16.2). Если электродный потенциал восстановления катиона металла существенно превышает эту величину, как Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , то будет разряжаться в первую очередь этот катион, а разряда ионов водорода происходить не будет. Напротив, если потенциал восстановления катиона металла значительно более отрицателен,

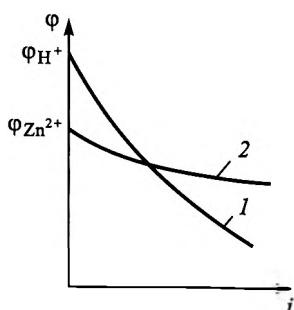
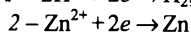
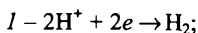


Рис. 17.2. Зависимость электродного потенциала от плотности тока при восстановлении ионов цинка в водном растворе:



чем $-0,41$ В, то металл восстанавливаться не будет, а произойдет выделение водорода. К таким металлам относятся металлы, расположенные в самом начале ряда напряжений (см. § 16.2).

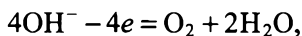
Наконец, если потенциал восстановления металла близок к величине $-0,41$ В (металлы средней части ряда напряжений: Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), то в зависимости от концентрации растворов и величины водородного перенапряжения возможно как восстановление металла, так и выделение водорода. Поскольку выделение водорода, как правило, требует большего перенапряжения, чем выделение металла, то, увеличивая плотность тока в электролизере, можно сильно уменьшить потенциал выделения водорода по отно-

шению к потенциалу металлу и тем самым создать условия для предпочтительного разряда катиона металла.

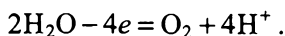
Например, равновесный потенциал катиона Zn^{2+} равен $-0,763$ В, поэтому при малых плотностях тока на катоде будет выделяться водород. Однако при повышении плотности тока потенциал водорода становится более отрицательным, чем потенциал цинка, и на катоде начнет выделяться цинк. Качественная картина изменения потенциалов цинка и водорода показана на диаграмме (рис. 17.2). Аналогичным образом из водных растворов можно получить такие металлы, как хром, железо, кадмий, никель и др.

2. Анодные электродные процессы. В связи с тем, что материал анода в ходе электролиза может окисляться, различают электролиз с инертным анодом (нет окисления) и электролиз с активным анодом (есть окисление).

На инертном аноде при электролизе водных растворов оснований, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. В основной среде идет реакция



а в кислотной или нейтральной среде



Во всех перечисленных случаях потенциал окисления воды (1,23 В) намного меньше потенциалов других анионов. Например, потенциал окисления иона SO_4^{2-} до $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ равен 2,0 В. Потенциал разряда F^- еще выше – 2,87 В.

При электролизе водных растворов галогенсодержащих кислот и их солей (кроме HF и фторидов) в первую очередь на аноде выделяется йод, затем бром. Электродный потенциал хлора несколько выше потенциала окисления воды. Однако при больших плотностях тока на аноде будет выделяться преимущественно хлор благодаря поляризации анода (см. диаграмму рис. 17.3).

В случае активного металлического анода число конкурирующих окислительных процессов возрастает до трех: окисление гидроксид-ионов, разряд аниона и растворение металла анода.

Если металл анода расположен в стандартном ряду напряжений левее двух других анионов, т. е. имеет наиболее низкий потенциал, то происходит растворение металла. В противном случае будет идти выделение кислорода или разряд аниона.

В электролизере катодные и анодные процессы протекают одновременно. Удобным способом их анализа является «схема электролиза», в которой в определенном порядке перечисляются электролит, катион, анион, нейтральные молекулы растворителя, полуреакции на катоде и аноде. Например, схема электролиза сульфата цинка с инертными электродами имеет следующий вид:

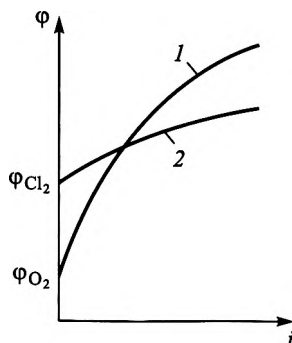
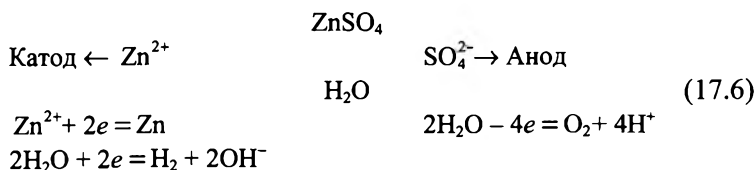
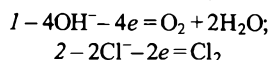
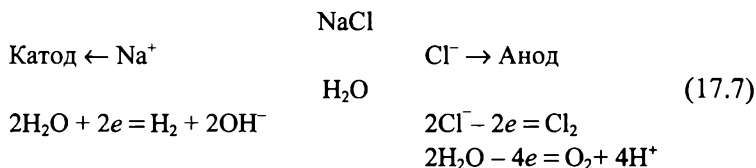


Рис. 17.3. Зависимость электродного потенциала от плотности тока при окислении воды и иона хлора:



Электродные процессы, указанные на этой схеме, были рассмотрены по отдельности в пп. 1 и 2. При их объединении в электролизере на катоде будет происходить разрядка ионов цинка и выделение водорода, на аноде – выделение кислорода.

Еще один пример, иллюстрирующий основные закономерности, изложенные выше, – это электролиз раствора NaCl:



При большой плотности тока на аноде будет выделяться главным образом хлор (см. рис. 17.3), а на катоде – разряжаться ионы водорода. В катодном пространстве будет накапливаться гидроксид натрия (разрядки Na^+ не происходит).

17.3. Области применения электролиза

Электролиз как универсальный метод проведения окислительно-восстановительных реакций в растворах и расплавах находит широкое применение в промышленности для получения простых веществ и химических соединений. Отдельными областями применения электролиза являются нанесение металлических покрытий (катодом служит изделие, на которое наносится покрытие) и электрохимическая анодная обработка металла.

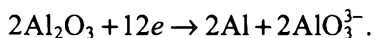
1. Электролиз расплавов и растворов. К наиболее крупнотоннажным производствам на основе электролиза расплавов относится получение алюминия, а на основе электролиза растворов – совместное получение гидроксида натрия и хлора (см. § 19.2; 22.1).

Широкое использование алюминия стало возможным только после открытия в 1886 г. способа его производства электролизом расплава оксида алюминия Al_2O_3 в электролите – криолите Na_3AlF_6 (Холл – США, Эру – Франция).

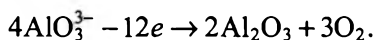
Необходимость использования именно такого расплава связана с тем, что равновесный электродный потенциал алюминия слишком отрицателен, чтобы его можно было выделить из водных растворов, а расплавы других соединений алюминия либо не проводят

электрического тока, либо принимают участие в многочисленных вторичных процессах. Найденная чисто эмпирически рецептура электролита соответствует эвтектической смеси, содержащей около 10 % Al_2O_3 , температура плавления которой несколько ниже 1220 К, в то время как оксид алюминия плавится при ~2300 К. Кроме того этот расплав обладает хорошей электропроводностью.

Электролизер для получения алюминия представляет собой стальную ванну с графитовым покрытием, служащим катодом. Расплавленный алюминий собирается на дне ванны. Над алюминием находится расплав электролита, в который погружены графитовые стержни – аноды (см. § 22.1). Основной катодной реакцией является реакция



Основная анодная реакция:



Помимо алюминия электролизом расплавов можно получить магний, натрий, литий, бериллий, кальций. Сравнительно недавно в Англии (Фрей с сотрудниками) был разработан лабораторный способ электрохимического получения титана из диоксида титана с использованием в качестве электролита расплава хлорида кальция. Если этот способ удастся реализовать в промышленных масштабах, то не исключен переход человечества из «века алюминия» в «век титана».

В качестве примера промышленного электролиза растворов рассмотрим электролиз раствора поваренной соли (см. § 19.2), схема которого (17.7) была представлена в § 17.2. Основная трудность реализации этого процесса состоит в том, что необходимо избежать вторичной реакции взаимодействия хлора с гидроксидом натрия:



Наиболее часто для этой цели используется электролизер с пористой диафрагмой, которая разделяет катодное и анодное пространства. Исходный насыщенный раствор хлорида натрия непрерывно подают в анодный отсек, из которого отводится хлор. Вытекающий из катодного отсека раствор гидроксида натрия кон-

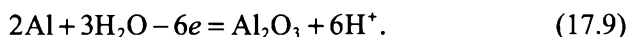
центрируют выпариванием. Непрореагировавший хлорид натрия удаляют кристаллизацией.

Электролиз растворов находит также широкое применение для очистки таких металлов, как цинк, медь, никель, серебро и др. Например, при очистке (рафинировании) меди катод делают из тонкого листа меди, а анодом служат крупные блоки неочищенного металла. Электролит состоит из сульфата меди и серной кислоты. При прохождении тока на аноде происходит растворение металла за счет образования катионов меди, которые разряжаются на катоде, образуя компактный осадок чистой меди. Отметим, что первые промышленные производства тяжелой воды были основаны на электролизе обычной воды, поскольку скорости разряда H^+ и D^+ различаются, что и позволило в каскаде электролизеров произвести разделение указанных изотопов.

2. Электрохимическое нанесение покрытий и анодная обработка металлов. Электрохимические процессы нанесения металлического покрытия на какое-либо изделие называется *гальваностегией*. Покрываемое изделие служит катодом. В качестве анода может быть использован либо металл покрытия (электролиз с растворимым анодом), либо инертный электрод, погруженный в раствор соли металла. Изделие, на которое наносится покрытие, может быть и неметаллическим, но в таком случае на нем следует предварительно образовать токопроводящий слой. Цель нанесения покрытия – это обычно защита от коррозии (цинкование, кадмирование) и придание изделию красивого внешнего вида (никелирование, хромирование, серебрение и др.).

Другим способом создания защитного покрытия путем электролиза является *анодное оксидирование* (анодирование) некоторых металлов (Al, Mg, Cu, Ti). В этом случае обрабатываемое изделие служит анодом. В качестве катода используется металл, не взаимодействующий с электролитом, – обычно растворы серной, ортофосфорной, борной, щавелевой и др. кислот. Например, широкое применение нашел процесс анодирования алюминия. На поверхности алюминия всегда имеется оксидная пленка толщиной порядка 0,05 мкм. Такая пленка в некоторых условиях не является вполне надежной защитой от коррозии, но толщину пленки можно увеличить в ходе электролиза, когда алюминиевое изделие играет роль анода. В качестве катода используется нержавеющая сталь.

Электролитом служит раствор серной кислоты. При пропускании тока на катоде будет выделяться водород, а на аноде происходит образование оксида алюминия по реакции



В результате этого процесса можно довести толщину пленки до 20 мкм, а свойства ее резко улучшатся за счет мелкопористой структуры и высокой твердости.

Глава 18

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Коррозия (от лат. *corrodere* – разъедать) – это разрушение металла в результате самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции с окружающей средой. В более широком аспекте под коррозией понимают любое физико-химическое взаимодействие металла с окружающей средой, в результате которого изменяются в худшую сторону функциональные характеристики как металла и среды, так и содержащей их технической системы.

Коррозию следует отличать от *эрозии* – разрушения металла, происходящего по физическим причинам (например, истирание движущих частей двигателей, насосов, турбин и др.). Если эрозия протекает совместно с коррозией, то ее называют *коррозионной эрозией*.

Направленные редокс-процессы (по физико-химии идентичные коррозии), используемые, например с целью очистки – анодное растворение металлов (см. гл. 17); получение пигментов (Fe_2O_3 , TiO_2 и др.) путем окисления соответствующих металлов не относятся к коррозии.

Коррозия железа и его сплавов имеет специальное название – ржавление, вследствие образования *ржавчины* – продукта его коррозии, состоящей главным образом из гидратированных оксидов железа. Все остальные металлы корродируют, но не ржавеют. Поэт может сказать: «Ржавеет золото и истлевает сталь...» (А. Ахматова), однако инженер вынужден его поправить: корродирует золото и ржавеет сталь...

Коррозия наносит большой урон хозяйственной деятельности любой промышленно развитой страны. По некоторым оценкам ежегодные потери от коррозии составляют до 12 % от производимого во всем мире металла. Общая сумма прямых коррозионных потерь в таких странах, как США, Япония, Англия достигает 3...4 % валового национального продукта. Помимо прямых потерь, в кото-

рые входят стоимости замены прокорродировавших конструкций и машин (тысячи километров трубопроводов в жилищно-коммунальном секторе, миллионы прогоревших автомобильных глушителей и т. д.), существуют и косвенные потери от коррозии, такие как вынужденные простои техники. Нередки также всякого рода аварии, вызванные разгерметизацией вследствие коррозии различного рода контейнеров и трубопроводов с химическими жидкими и газообразными продуктами, выброс которых приводит к серьезным экологическим воздействиям на окружающую среду. Особенно опасны в этой связи межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание, часто идущие с большой скоростью.

Поиск путей борьбы с коррозией является одной из важнейших задач химической науки. В этой главе будут рассмотрены как теоретические представления о механизме различных видов коррозионных процессов (§§ 18.1 и 18.2), так и основные практические методы защиты от коррозии (§ 18.3).

В зависимости от природы, механизма протекания коррозионного процесса различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию. К химической относят коррозию в среде сухого газа или в растворе неэлектролита, когда имеет место прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем, например окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах или контакт металла с агрессивной органической жидкостью.

Электрохимическая коррозия связана с множественным возникновением короткозамкнутых гальванических элементов на поверхности металла при его контактировании с такими электропроводящими средами, как растворы электролитов, влажные газы, почва и др. В этом случае ионы металлов переходят в раствор на анодных участках, а на катодных участках восстанавливается окислитель (кислород, ионы водорода и др.).

При любом типе коррозионного процесса по характеру разрушения можно выделить пять основных видов разрушения металлов (рис. 18.1):

1) *равномерная коррозия*, когда разрушения распределяются относительно равномерно по всей поверхности;

2) *местная (локальная) коррозия*, когда разрушения сосредоточены на отдельных участках поверхности в виде точек, язв или пятен;

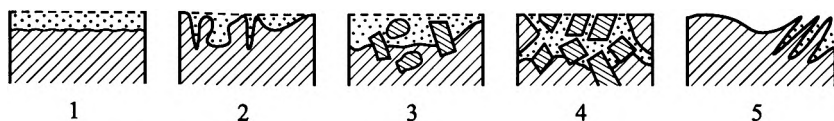


Рис. 18.1. Основные виды коррозии:

1 – равномерная; 2 – местная (локальная); 3 – избирательная коррозия сплавов; 4 – межкристаллитная коррозия; 5 – коррозионное растрескивание

3) *избирательная коррозия сплавов*, когда преимущественно корродирует лишь один из компонентов сплава. При этом образуется пористый остов, сохраняющий первоначальную форму изделия;

4) *межкристаллитная коррозия*, или коррозия по границам зерен металла;

5) *коррозионное растрескивание*, когда коррозия происходит при наличии высоких механических напряжений в изделии. Напряжения могут возникнуть после механической или термической обработки или быть приложенными извне. Трещины могут проходить как по границе зерен, так и через них; при этом разрушения происходят независимо от того, находится металл в напряженном состоянии или нет.

Коррозионная стойкость металлов в определенной мере связана с положением элементов в Периодической системе. Так, металлы 1 группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) очень неустойчивы; металлы 2 группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) – мало устойчивые; значительная часть *d*-металлов легко пассивируются в окислительной среде, переходя в достаточно устойчивое состояние. К ним относятся элементы 4–11 групп, причем в пределах этих групп при переходе к металлам 5 и 6 периодов коррозионная устойчивость повышается (для сравнения: Fe < Ru < Os; Co < Rh < Ir; Ni < Pd < Pt). Поэтому некоторые из этих металлов 5, 6 периодов попадают в группу так называемых благородных и полублагородных: Ag, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Коррозии подвержены все металлы, так как они термодинамически неустойчивы в отношении образования продуктов коррозии. Однако скорость коррозии различна у разных металлов. На практике количественно скорость коррозии принято характеризовать либо массовым показателем $K_{\text{масс}}$ – изменением массы металла,

отнесенным к единице поверхности и к единице времени – с размерностью $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, либо средней глубиной разрушения металла Π с размерностью $\text{мм}/\text{год}$. Стойкие к коррозии металлы имеют среднюю глубину разрушения не более $\Pi = 0,1$, для нестойких металлов $\Pi > 10$, для малостойких $1 < \Pi < 10$ и совершенно-стойкие имеют $\Pi < 0,001$.

Связь между $K_{\text{масс}}$ и Π дается формулой

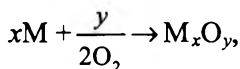
$$K_{\text{масс}} = 2,74\rho\Pi, \quad (18.1)$$

где ρ – плотность металла в $\text{г}/\text{см}^3$; коэффициент 2,74 – переводной множитель, возникающий при переходе от года к суткам (1 год = 365 суток), от мм к см (1 см = 10 мм) и от см^2 к м^2 (1 м^2 = 10^4 см^2). В случае резко выраженной локальной коррозии приводят максимальный глубинный показатель или потерю прочности металла за определенное время.

18.1. Химическая коррозия

Типичными примерами химической коррозии являются коррозия в атмосфере сухих газов-окислителей или в жидкостях, не проводящих электрического тока.

1. Газовая коррозия. Все металлы термодинамически неустойчивы по отношению к образованию оксидов, сульфидов, хлоридов при взаимодействии с такими кислородсодержащими газами, как O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 , с таким серосодержащим газом, как H_2S , и таким газом, как Cl_2 . Изменение стандартной энергии Гиббса во всех этих случаях будет определяться только стандартными энергиями Гиббса образования продуктов, имеющими, как правило, большое отрицательное значение. В качестве примера рассмотрим для стандартных условий процесс



где M – металл, в этом случае $\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_f G_{298}^\circ$, для некоторых металлов эта величина равна, соответственно: $\text{CuO}(-134,3)$, $\text{PbO}(-188,2)$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(-740,3)$, $\text{NiO}(-211,6)$, $\text{Ag}_2\text{O}(-10,9)$, $\text{Au}_2\text{O}_3(+163)$ кДж/моль.

Следовательно, стандартная термодинамическая константа равновесия $K^\circ = \exp(-\Delta_r G_{298}^\circ/RT)$ будет иметь большое положительное значение (за исключением золота), т. е. равновесие будет сильно сдвинуто в сторону образования значительных количеств продуктов реакции. С ростом температуры K° будет уменьшаться (см. гл. 8) и для некоторых металлов – серебра при $T > 400$ К, меди при $T > 2000$ К – в случае реакции взаимодействия с кислородом может стать меньше единицы, однако большинство металлов в атмосфере кислорода и при температурах порядка 1000 К все же подвергаются коррозии.

Термодинамика свидетельствует только о возможности газовой коррозии, но главный вопрос состоит в том, какова скорость этого процесса. В ходе газовой коррозии на поверхности металла формируется твердая пленка, состоящая из продуктов реакции, через которую металл или газ должны диффундировать для протекания реакции. Экспериментально установлено, что через твердую пленку оксидов, сульфидов и галогенидов обычно диффундируют ионы металла и окислителя, а не атомы.

При наличии поверхностной пленки скорость коррозии будет определяться такими свойствами пленки, как ее механическая прочность, коэффициент термического расширения, химическая активность и др. Защитные свойства пленки зависят прежде всего от ее сплошности, которую в случае образования оксидов можно приближенно оценить по фактору Пиллинга–Бедвордса (1923) α , представляющего собой отношение молярного объема образующегося оксида $V_M(M_xO_y)$ к объему израсходованного металла $V(M)$:

$$\alpha = \frac{V_M(M_xO_y)}{V(M)} = \frac{M_{\text{оксид}} \rho_M}{\rho_{\text{оксид}} x M_M}, \quad (18.2)$$

где $M_{\text{оксид}}$ и $\rho_{\text{оксид}}$ – молярная масса и плотность оксида; M_M и ρ_M – молярная масса и плотность металла; x – число атомов металла в оксиде.

Если α меньше единицы, то в пленке возникает напряжение растяжения, приводящее к ее растрескиванию и она не будет обладать защитными свойствами. При α больше единицы, напротив,

образующаяся пленка, как правило, обладает защитными свойствами. Так, для кальция и магния α равна 0,64 и 0,79 соответственно и оксидные пленки на их поверхности легко растрескиваются. Для вольфрама $\alpha = 3,6$ и пленка его оксида WO_3 обладает хорошими защитными свойствами вплоть до температуры 1000 К.

Количественно скорость газовой коррозии принято характеризовать скоростью ($r = d\delta/dt$) роста толщины пленки δ , формирующейся на металле. В зависимости от α и текущей толщины пленки различают три основных вида кинетических кривых (рис. 18.2) и соответствующие им три типа интегральных кинетических уравнений (см. § 10.2).

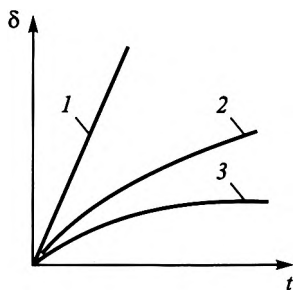


Рис. 18.2. Характерные кинетические зависимости окисления ($\delta - t$):

1 – линейная; 2 – параболическая; 3 – логарифмическая

а) Линейный рост толщины пленки со временем t :

$$\delta = k_{\text{лин}} t + \text{const.} \quad (18.3)$$

Это уравнение справедливо, когда скорость роста пленки $d\delta/dt = k_{\text{лин}}$ не зависит от ее толщины и постоянна во времени. Обычно это справедливо для случая свободного проникновения газа к поверхности металла через трещины и поры в пленке, т. е. при $\alpha < 1$;

б) Параболический рост толщины пленки со временем t :

$$\delta = \sqrt{2k_{\text{пар}} t + \text{const.}} \quad (18.4)$$

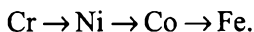
Это уравнение справедливо для пленок с хорошими защитными свойствами ($\alpha > 1$), когда скорость роста пленки определяется диффузией ионов или миграцией электронов через пленку и, следовательно, обратно пропорциональна толщине пленки: $d\delta/dt = k_{\text{пар}}/\delta$. Уравнение (18.4) используется для описания высокотемпературного окисления таких металлов, как медь, никель, железо, хром и кобальт;

в) Логарифмический рост толщины пленки со временем t :

$$\delta = k_{\text{лог}} \ln t + \text{const.} \quad (18.5)$$

Это уравнение справедливо для относительно тонких защитных пленок на начальных стадиях окисления, когда $d\delta/dt = k_{\text{лог}}/t$. График уравнения (18.5), построенный в координатах $\delta - \ln t$, имеет вид прямой линии. Логарифмическое уравнение (18.5) отражает поведение многих металлов (Cu, Fe, Zn, Ni, Pb и др.) на начальных стадиях окисления.

Все перечисленные в пп. а), б), в) константы скорости изменяются с температурой, согласно уравнению Аррениуса (см. § 10.3). Однако необходимо иметь в виду, что для одного и того же металла в различных температурных интервалах могут наблюдаться различные интегральные законы роста толщины пленки со временем и соответственно разные энергии активации. Например, железо до 400 и выше 500 °С окисляется по логарифмической и параболической зависимостям, соответственно. Помимо кислорода газовую коррозию вызывают фтор, диоксид серы, хлор и сероводород. Алюминий и его сплавы устойчивы в атмосфере кислорода, но быстро разрушаются в присутствии хлора. Никель неустойчив в атмосфере диоксида серы. Коррозия стали в выхлопных, топочных и печных газах сильно зависит от соотношения в них CO и O₂ – повышение содержания CO уменьшает коррозию. В атмосфере перегретого водяного пара (при температуре выше кипения воды) скорость коррозии возрастает в ряду



Особым случаем газовой коррозии является водородное охрупчивание металла в атмосфере водорода за счет проникновения атомов водорода в кристаллическую решетку металла, что может привести к внезапному растрескиванию напряженных высокопрочных сплавов на основе железа.

2. Коррозия в жидких не проводящих тока средах. К этой группе относится коррозия в неорганических (расплавленная сера, жидкий бром и др.) и органических (бензол, фенол, нефть и др.) жидкостях.

Сами по себе органические жидкости не представляют большой коррозионной опасности. Однако присутствующие в них следы влаги, растворенного кислорода, серосодержащих соединений и других примесей резко повышают их агрессивность. Например,

присутствие воды в нефти, содержащей тиоспирты и сероводород, облегчает коррозию за счет образования сульфидов.

В расплавленной сере корродируют почти все металлы и только алюминий достаточно устойчив.

В заключение этого раздела остановимся на таких характеристиках металлов и сплавов, связанных с их поведением при повышенных температурах, как *жаропрочность* и *жаростойкость*. Эти понятия касаются прочностных характеристик материала при повышенных температурах в зависимости от вида окружающей среды. Жаропрочность характеризует способность данной конструкции сохранять длительно механическую прочность в области высоких температур в инертной среде (вакууме), таким свойством обладают некоторые металлы и сплавы: W, Mo, Nb, их сплавы, отдельные марки нихрома, сплавы Ti. Жаростойкость связана со способностью материала выдерживать повышенные температуры в воздушной атмосфере; в этом случае, как правило, оксидные слои защищают конструкцию от окисления. К жаростойким материалам можно отнести сплавы на основе никеля (нихром, хромель, алюмель), железохромистые (4...20 % Cr), железохромалюминиевые. Такие металлы, как W, Mo, Re, Ta, Nb, не попадают в группу жаростойких материалов.

18.2. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия, как уже отмечалось, в отличие от химической, по природе и механизму протекания связана с образованием гальванических или микрогальванических пар, при этом возникающий электрический ток хаотичен или хаотично локализован пространственно и электроды, находящиеся в среде электролита, коротко замкнуты, т. е. отсутствует внешняя цепь. В результате происходит взаимодействие металла с раствором электролита с ионной проводимостью (чаще – водные растворы или расплавы солей при повышенных температурах). Поэтому основные термодинамические и кинетические положения редокс-процессов для гальванического элемента (см. гл. 16) применимы к электрохимической коррозии.

Для оценки возможности протекания коррозии для редокс-процесса выделяют две основные сопряженные полуреакции:

а) (–) анодное растворение металла М, окисление металла и переход его катионов в раствор электролита $M - ze \rightarrow M^{z+}$; или в общей форме записи



б) (+) катодное восстановление окислителя i (окисленная форма) Ox_i



Принято в коррозии «захватчика» электронов окисляемого металла (окислитель Ox) называть *деполяризатором*. Деполяризатор способствует переходу металла в ионное состояние (катионы M^{z+} – в растворе), но не образует с ним химических соединений.

С учетом уравнений Нернста для гальванического элемента и электродных потенциалов (см. § 16.2) получим для суммарного процесса полуреакций а), б) в условиях равновесия соответствующие уравнения:

$$\Delta_r G_T = -zFE = \varphi_{k,p} - \varphi_{a,p} = \varphi_+ - \varphi_-, \quad (18.8)$$

при $E > 0$ ($\varphi_k > \varphi_a$), т. е. $\Delta_r G < 0$ – самопроизвольное протекание коррозии;

$$\varphi_k = \varphi_{M^{z+}/M}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}, \quad (18.9)$$

$$\varphi_a = \varphi_{Ox_i/Red_i}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox_i}}{a_{Red_i}}, \quad (18.10)$$

где φ , a – электродный потенциал и активность, соответственно, с учетом обозначений (уравнения (18.6) и (18.7)); индекс «р» при φ означает равновесное значение электродного потенциала, и его мы будем использовать, если возможно двузначное толкование – равновесное или неравновесное.

В условиях стационарности реакции (18.6) и (18.7) имеют равные скорости. Если одна из них становится медленной, лимитирующей суммарный процесс, то, как говорят, коррозия протекает с

анодным или катодным контролем. Эти неравновесные условия будут рассмотрены ниже.

Виды катодной деполяризации, как следует из уравнений (18.7) и (18.10), определяются природой деполяризатора-окислителя. В водных растворах наиболее распространенные деполяризаторы – это ионы водорода (H^+ , точнее H_3O^+) и растворенный кислород (O_2), поэтому в первом случае имеет место *водородная деполяризация*, а во втором – *кислородная деполяризация*, наглядно это представлено на рис.18.3.

Водородная деполяризация в присутствии многих металлов преимущественно протекает в кислотных средах. Процесс аналогичен протекающему на водородном электроде: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$, поэтому уравнение (18.10) преобразуем (см. § 16.2)

$$\varphi_K = \varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{298}^\circ - 0,059 pH = -0,059 pH, \quad (18.11)$$

где $\varphi_{298}^\circ = 0$, $p_{H_2} = 1$ атм и $T = 298,15$ К. В щелочных растворах металлы, образующие амфотерные оксиды, окисляются молекулами воды, восстанавливая ее ионы H^+ до водорода: $2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2 OH^-$, в этом случае из (18.10) получим конкретное соотношение, аналогичное (18.11):

$$\varphi_K = \varphi_{H_2O/H_2, OH^-, 298}^\circ + 0,059 pOH = -0,059 pH, \quad (18.12)$$

при этом $pOH = 14 - pH$, $\varphi_{298}^\circ = -0,828$ В, $p_{H_2} = 1$ атм, $a_{H_2O} = 1$, $T = 298,15$ К.

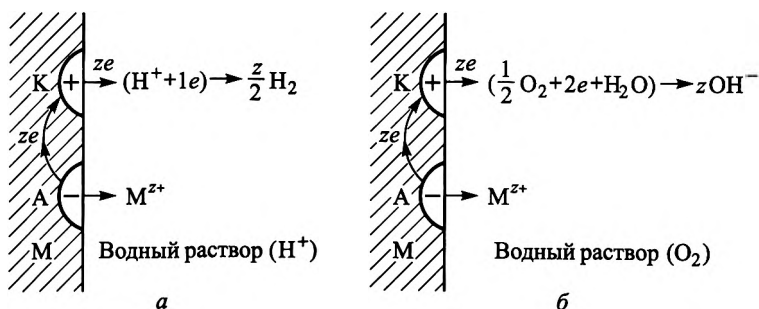
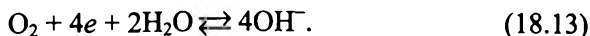


Рис. 18.3. Схема некоторых коррозионных процессов (А – анодный и К – катодный участки при водородной (а) и кислородной (б) деполяризации)

При кислородной деполяризации в водном растворе имеется *растворенный кислород*, который является окислителем-деполяризатором. В зависимости от рН среды стадийные схемы катодного процесса несколько различаются, вместе с тем суммарное уравнение катодного процесса при этом остается одинаковым как для нейтральных и слабощелочных, так и щелочных растворов:



Для равновесного процесса (18.13), с учетом (см. § 16.2), получим уравнение Нернста:

$$\varphi_k = \varphi_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ рН}, \quad (18.14)$$

при этом $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, $\varphi_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\circ = 0,401 \text{ В}$.

Катодный процесс (18.10) для кислотной среды ($\text{рН} < 7$) аналогичен протекающему на газовом кислородном электроде (см. гл. 16, § 16.2):



уравнение Нернста примет вид

$$\varphi_k = \varphi_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \text{ рН}, \quad (18.16)$$

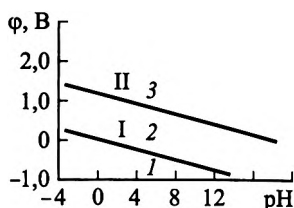
причем $\varphi_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,23 \text{ В}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.

Рассмотренные виды катодной деполяризации, т. е. зависимости катодных потенциалов водородных и кислородных электродов от рН среды хорошо передаются двумя сериями параллельных прямых (I, II), представленных на рис. 18.4, которые образуют три области электродных потенциалов: нижняя I (в основном, $\varphi_k < 0$), верхняя 3 охватывает высокоположительные значения φ_k и средняя 2 — умеренно положительные значения.

Рис. 18.4. Зависимость электродного потенциала электрохимического равновесия воды от рН среды:

I — водородная деполяризация (H^+/H_2 ; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, OH^-);
II — кислородная деполяризация ($\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$; $\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$)

Зная электродный потенциал металла φ_a в данной среде и φ_k (см. рис. 18.4) или расчетное значение по вышеприведенным урав-



нениям), можно оценить термодинамическую возможность протекания коррозии: если $\varphi_k > \varphi_a$, то, как уже было отмечено, коррозия возможна. Так, например, рассмотрим кислотную среду $\text{pH} = 0$ (без растворенного кислорода) при $T = 298,15 \text{ K}$, в которую одельно будут помещены следующие металлы: Zn, Fe, Pd, Ag, Pt, Au, для которых стандартные электродные потенциалы ($\varphi_{\text{M}^{z+}/\text{M}, 298}^\circ$, В) равны соответственно

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{2+} - 0,762, \quad \text{Pd}^{2+} + 0,987, \quad \text{Pt}^{2+} + 1,19, \\ \text{Fe}^{2+} - 0,44, \quad \text{Ag}^+ + 0,799, \quad \text{Au}^+ + 1,691. \end{aligned}$$

Для упрощения записи здесь приведены окисленные формы (M^{z+}), при этом примем активности катионов металлов $a_{\text{M}^{z+}}$ равными единице. Для данного случая (см. (18.9), (18.10))

$$\varphi_k = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} = 0; \quad \varphi_a = \varphi_{\text{M}^{z+}/\text{M}, 298}^\circ.$$

Из сопоставления φ_k и φ_a следует заключение о возможности коррозии только для Zn и Fe, а для остальных металлов по термодинамике в рассмотренных условиях коррозионный процесс исключается. Такие металлы, как Au, Pt, даже в присутствии кислорода (см. рис. 18.4, область 3) и при $\text{pH} > 8$ не подвергаются коррозии, $\varphi_a > \varphi_k$. Если электродный потенциал металла оказывается в области I, ниже прямой I, то для него имеется возможность коррозии как с водородной, так и с кислородной деполяризацией.

Заканчивая рассмотрение равновесных условий для коррозионных процессов, сделаем некоторое дополнение, касающееся равновесных как обменных, так и электрохимических процессов с участием гидроксидных и оксидных форм металла (система металл – вода). Этот подход основан на представлении так называемых диаграмм Пурбе с указанием границ фаз и соответствующих электрохимических и ионных обменных процессов, характеризующихся стандартными электродными потенциалами и константами равновесия соответственно. Такого типа диаграммы представлены для многих металлов в специализированном справочнике-атласе.

В заключение этого раздела рассмотрим *скорость и кинетические особенности электрохимической коррозии*, учитывая, что основные положения по этому вопросу, изложенные выше (см. гл. 16,

§ 16.3) для гальванического элемента, применимы и для коррозионного процесса. Примем, что коррозия – гетерогенный процесс (см. гл. 10), включающий как стадии массопереноса и диффузии, так и химические и электрохимические реакции (ионизация, разряд) с участием серии промежуточных соединений типа HO_2^- , H_2O_2 , O_2 , OH^- (например, для кислородной деполяризации). При этом не следует забывать, что все это происходит на одной поверхности или вблизи нее. В условиях стационарности скорости анодного окисления ($i_{S,a}$) и катодного восстановления ($i_{S,k}$) как сопряженных процессов становятся равными при стационарном потенциале (ϕ_c) корродирующего металла (рис. 18.5, I): при ϕ_c стационарная скорость растворения металла $i_c = i_{S,a} = -i_{S,k}$. Такого вида зависимость отражает, например процесс растворения цинка в соляной кислоте ($\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$); где $\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \phi_k > \phi_a = \phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$. Здесь, как и в гл. 16 (см. § 16.3) i_S – скорость процесса, т. е. плотность тока, который в условиях коррозии мало доступен измерению, его лишь можно рассчитать, используя закон Фарадея (см. гл. 17), через количество металла $n(\text{M})$, прореагировавшего на единице поверхности.

С помощью такого типа поляризационных кривых удастся наглядно выявить кинетические условия возможности протекания коррозии, контролирующую реакцию процесса (катодный или анодный контроль, диффузия и др.). Более сложные случаи: коррозия двух металлов в контакте в присутствии одного окислителя или двух окислителей и др., рассмотрены в специализированной литературе. В случае сложных многокомпонентных коррозион-

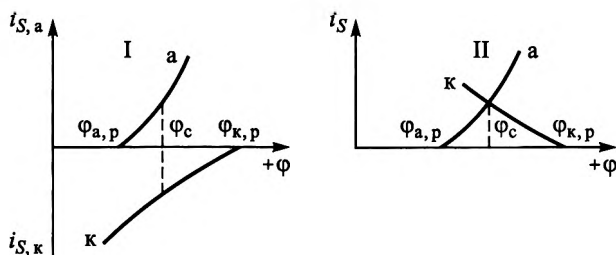


Рис. 18.5. Коррозионная диаграмма (металл в среде окислителя $\phi_k > \phi_a$):
а и к – поляризационные кривые для анодных и катодных участков

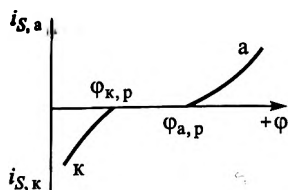


Рис. 18.6. Схема поляризационных кривых (металл в среде окислителя $\varphi_{к,р} < \varphi_{а,р}$), коррозия исключается

ных систем (несколько окислителей, компоненты сплава и др.) условия стационарности определяются равенством сумм скоростей катодных и анодных процессов.

Остановимся еще на двух сравнительно простых вариантах коррозионных диаграмм (один металл в среде одного окислителя). Первый из них — коррозия не наблюдается (рис. 18.6), ибо уже при равновесии ($i_{S,a} = i_{S,k} = 0$) $\varphi_{к,р} < \varphi_{а,р}$ и, как видно из поляризацион-

ных кривых, отсутствует область стационарности. Второй пример — коррозия лимитируется либо катодной (I) — *катодный контроль*, либо анодной (II) — *анодный контроль* реакциями (рис. 18.7). В первом случае φ_c близок к $\varphi_{а,р}$ и катодная кривая (к) имеет малый наклон; во втором примере φ_c близок к $\varphi_{к,р}$ и анодная кривая (а) — с малым наклоном.

Иногда в указанном варианте диаграмм по оси ординат откладывают абсолютные значения $i_{S,a}$ и $i_{S,k}$ в зависимости от φ , тогда точка пересечения кривых (а) и (к) дает значение φ_c (см. рис. 18.5, II).

Помимо рассмотренного способа представления кинетических диаграмм коррозии (Вагнер и Траудо) широко используется графический метод Эванса, в котором на оси ординат откладывается потенциал φ при разных сочетаниях знаков ($+\varphi$ или $-\varphi$), а на оси

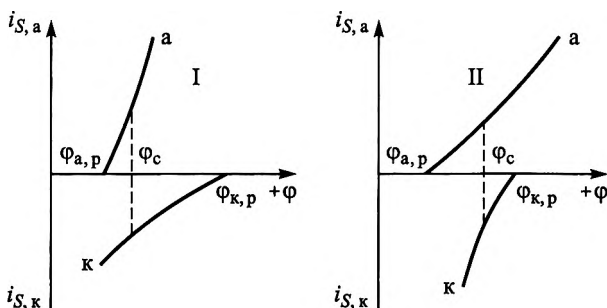


Рис. 18.7. Коррозионные диаграммы (φ_c — стационарный потенциал):

I — катодный контроль; II — анодный контроль

абсцисс – либо ток I , либо плотность тока i_s , соответственно, процесса окисления и восстановления (без учета знака), тогда точка пересечения кривых соответствует значениям φ_c и $(I_{\text{корр}}) i_c$; иногда диаграмму строят в полулогарифмических координатах $\varphi - \lg i$ или $\varphi - \lg I$.

В заключение остановимся на наиболее характерных примерах электрохимической коррозии.

1. Контакт двух металлов, находящихся в коррозионной среде ($M1/M2$ – среда). Характер среды будет определять реакцию восстановления окислителя, т. е. значение потенциала $\varphi_{\kappa, p}$, расчет которого для типичных коррозионных сред был рассмотрен выше. Для ответа на вопрос, какой же металл будет корродировать и окажется анодом, можно в первом приближении оценить на основе величин электродных потенциалов для стандартных условий (табл. П.9) $\varphi_{M^{z+}/M}^\circ$. Металл, для которого φ° более положителен, не будет подвергаться коррозии, он будет катодом – переносчиком электронов к среде. Другой металл является анодом, корродирующим и поставляющим свои катионы (M^{z+}) коррозионной среде и электроны – металлу-катоде. В качестве примера рассмотрим систему (Zn/Cu – электролит, $pH = 1$, без растворенного O_2): $\varphi_{298, Zn^{2+}/Zn}^\circ = -0,763$ В; $\varphi_{298, Cu^{2+}/Cu}^\circ = +0,338$ В; отсюда следует, что цинк является анодом, а медь – катодом. Анодный процесс – растворение цинка $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$; катодный процесс – восстановление ионов водорода на меди $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, для этой реакции (водородный электрод) значение потенциала $\varphi_{\kappa} = \varphi_{H^+/H_2} = -0,059$ $pH = -0,059$ В.

2. Коррозия металла при неравномерной аэрации среды. Наглядно это можно проиллюстрировать на примере капли электролита на поверхности железной пластинки, находящихся в воздушной атмосфере (рис. 18.8). Вследствие плохой растворимости кислорода, а также низкой скорости его диффузии в жидкой среде концентрация его будет более высокой в поверхностном слое и по периферии капли по сравнению с глубинными слоями в центре. Поэтому участок железа, соответствующий центру капли, будет анодом –

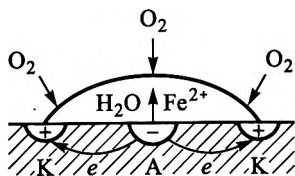


Рис. 18.8. Коррозия при неравномерной аэрации: анод (А) $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$; катод (К) $1/2 O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$

литы на поверхности железной пластинки, находящихся в воздушной атмосфере (рис. 18.8). Вследствие плохой растворимости кислорода, а также низкой скорости его диффузии в жидкой среде концентрация его будет более высокой в поверхностном слое и по периферии капли по сравнению с глубинными слоями в центре. Поэтому участок железа, соответствующий центру капли, будет анодом –

поставщиком ионов Fe^{2+} в раствор и электронов на периферийную часть, являющуюся катодом, на котором будет проходить восстановление деполяризатора – растворенного кислорода: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$ (раствор нейтральный или щелочной). В центральной части железной пластинки будет происходить коррозия: $\text{Fe} - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

3. Коррозия под действием блуждающего электрического тока, который появляется вследствие отвлечения от основного тока; в результате возникает паразитная разность электрических потенциалов между металлическими частями системы, находящимися в земляном грунте или на поверхности. Такие ситуации часто возникают на железнодорожных и трамвайных путях, при эксплуатации на производствах различных видов электроаппаратуры (электросварочные, электролизные аппараты и др.). Если на пути тока в этих системах оказываются плохо изолированные конструкции, например плохо изолированная металлическая труба между рельсами, то активизируются коррозионные процессы. При этом локально возникают катодные и анодные участки как на самой системе (рельсы), так и на трубе; способствуют коррозии также хорошие электролитические свойства грунта (наличие ионов Cl^- и др.).

4. Коррозия, обусловленная физическими и физико-химическими локальными неоднородностями металлической конструкции и коррозионной среды. Внутренние механические напряжения на отдельных участках металлического изделия способствуют созданию в нем локальных катодных и анодных зон, что вызывает коррозию в соответствующей среде. Включения микрофаз карбида железа (Fe_3C) в стальных изделиях, углерода в чугуне в присутствии водного электролита способствуют коррозии, поскольку указанные включения являются катодными участками, а металл – анодом. Локальные неоднородности коррозионной среды (разные концентрации электролита или разные составы грунтовых почв) также приводят к созданию анодных и катодных зон металлической конструкции и ее коррозии в данной среде.

18.3. Защита от коррозии

Физико-химические основы коррозионных процессов, изложенные выше, и большой экспериментальный материал по-

зволил создать серию направлений в технике по защите от коррозии:

- 1) легирование металлов или их замена на сплавы и коррозионно-стойкие неметаллические материалы;
- 2) технологическая обработка коррозионной среды;
- 3) защитные покрытия;
- 4) электрохимические методы;
- 5) рациональные приемы конструирования.

Коротко рассмотрим их с учетом как химической, так и электрохимической коррозии, ибо некоторые из этих направлений весьма универсальны, а некоторые – избирательны. Поскольку здесь приходится иметь дело с большим массивом сведений справочно-рецептурного характера, мы вынуждены излагать достаточно фрагментарно только основные подходы и приемы.

I. Введение *легирующих добавок* в металлы используется для обоих видов коррозии. Легирование меди алюминием (бронза) и цинком (латунь) повышает ее стойкость в атмосферных условиях; введение никеля в стали и чугуны повышает их устойчивость в щелочных средах. Сплавы на основе никеля (хастеллой) Cr-Ni-Mo устойчивы в агрессивных солянокислых средах, а также с добавками Fe, Co и других металлов широко используются для изготовления изделий химической и авиационной отраслей промышленности. Учитывая высокую стоимость сплавов, в последние десятилетия наметилась тенденция их замены на композиционные материалы: стеклопластик, углепластик, стеклоуглерод, керамику, боропластик и др.

II. При *обработке коррозионной среды* широко распространены технологические приемы снижения содержания деполяризатора и введения замедлителей (ингибиторов) коррозии.

В случае кислотных сред используют химические приемы нейтрализации такими доступными реагентами, как NaOH и CaO: например, при эксплуатации железных изделий вполне достаточно иметь $pH = 5$.

Для удаления (деаэрации) деполяризатора – растворенного кислорода – применяют физические приемы: продувание жидкой среды инертным газом (N_2 , Ar), термический нагрев и иногда в сочетании с продувкой газом. В качестве химических способов деаэрации эффективны: процесс восстановления с введением в сре-

ду восстановителей (соединения серы, например, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ или гидразин-гидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); применение свежих стальных стружек в адсорбере, через который пропускают при 85°C водную среду, где проходит реакция $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$.

В качестве *ингибиторов коррозии* металлов в водных средах применяют окислители-пассиваторы: нитриты (NaNO_2); хроматы (K_2CrO_4) и дихроматы ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); фосфаты и полифосфаты (например $\{\text{NaPO}_3\}_6$), которые раздельно или в сочетании способствуют образованию защитных пленок с участием оксидов железа.

В качестве замедлителей при атмосферной коррозии наряду с NaNO_2 (его действие аналогично по механизму в жидких средах) используют *летучие ингибиторы*, обладающие высокой упругостью пара; их действие обусловлено адсорбцией на металлическом изделии. К ним относятся органические производные амины (например, диизобутиламин, ароматические амины и др.), сложные эфиры карбоновых кислот (моноэтанолбензоат, метиловый эфир коричной кислоты и др.).

III. *Защитные покрытия* применяют в основном четырех видов: металлические, химические поверхностные соединения металлов, неорганические и органические.

Металлические покрытия создают в зависимости от технической области применения защищаемого металла; большую роль здесь играют как экономический фактор, так и технологические возможности. К традиционным технологическим приемам можно отнести погружение в расплавленный металл (Zn , Sn , Pb , Al), этим способом получают на металлических листах или проволоке покрытия из указанных металлов; механическое напыление металла (Zn , Cd , Pb и др.) путем продувания через его расплав инертного газа; механотермический способ (плакирование) получения биметаллических изделий (лист, лента, проволока) путем горячего проката соответствующих «бутербродных» заготовок (медь или латунь на стали, коррозионная сталь на углеродистой стали). Гальванический способ (см. гл. 17, § 17.3) весьма широко применяют для нанесения достаточно большого ассортимента металлов (Zn , Cd , Cu , Sn , Cr) на поверхность стали. Электролиз позволяет получать не только моно- и полиметаллические покрытия, но и формировать сплавные системы из наносимых металлов (Cu , Zn ; Pb , Sn). В связи с бурным развитием химии и технологии элемент-

и металлоорганических соединений в последние десятилетия ряд продуктов такого характера стали использовать для получения металлических покрытий путем их термического разложения. Это, например, карбонилы металлов $M_x(CO)_y$, где M – Fe, Co, Cr, Mo, W; алюминийалкилы AlR_3 , где R – CH_3 , C_2H_5 . Сравнительно новые способы нанесения металлических покрытий основаны на вакуумном и плазменных приемах.

Отметим, что металлические покрытия разделяют с учетом электрохимического подхода на две группы: катодные и анодные. Этот вопрос уже частично затрагивался в рассмотренном выше примере коррозии при контакте двух металлов. Если металл покрытия в данных условиях по сравнению с основным металлом имеет более положительный электродный потенциал, то такое покрытие называется катодным ($\varphi_p > \varphi_o$), если соотношение ($\varphi_o > \varphi_p$) обратного порядка – покрытие анодное, где индексы «п» и «о» относятся соответственно к металлу защитного покрытия и к основному (защищаемому) металлу. Для предварительной оценки можно использовать стандартные электродные потенциалы (см. приложение, табл. П.9). Так, например, железо, покрытое оловом (луженое железо): $\varphi_o = \varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$ и $\varphi_p = \varphi_{Sn^{2+}/Sn} = -0,141$ В, т. е. пример катодного покрытия. Железо, покрытое цинком (оцинкованное железо), – пример анодного покрытия: $\varphi_p = \varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763$ В. С учетом среды более строгий подход основан на расчете потенциалов по уравнению Нернста. Следует иметь в виду, что катодное покрытие является, по существу, механической защитой основного металла от коррозионной среды, и если в этом покрытии имеются сквозные дефекты (трещины, отверстия), то коррозии будет подвергаться основной металл. В случае анодной защиты (даже при сквозных дефектах в покрытии) корродирует только покрытие (анод), а основной металл (катод) остается неизменным. На этом и основана так называемая *протекторная защита*, принципы которой будут рассмотрены ниже.

Покрытия из химических соединений получают соответствующими химическими или электрохимическими приемами: оксидированием (создание оксидных пленок) стали путем ее химической или термической обработки; электрохимическим (анодным) оксидированием Mg, Cu, Ti, алюминия и его сплавов (см. § 17.3); фосфатированием стали (защитные фосфор- и металлсодержащие

сложные оксидные системы) при нагреве (до 90...98 °С) в водных растворах солей металлов ортофосфорной кислоты.

Из неорганических покрытий (эмали, цементные и керамические) остановимся на эмалях, различные составы которых (сочетание оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , CaO и др.) широко используются в химической и других отраслях промышленности для защиты аппаратуры как от кислотных, так и слабощелочных сред. Трещины в эмалевых покрытиях, возникающие в ходе эксплуатации, весьма успешно удается устранять повторным нанесением эмали плазменным способом без демонтажа оборудования.

Органические покрытия затрагивают практически широкий арсенал химических и нефтехимических продуктов: лаки (коллоидные системы на базе различных летучих растворителей и смол) и краски – суспензии наполнителей-пигментов (оксиды металлов) и упрочняющих добавок, ускорителей отверждения в пленкообразователе (синтетические смолы, олифа и др.); смолы и разнообразные каучуки; полимеры (поливинилхлорид, полиэтилен, полипропилен, фторопласт и др.). В связи с созданием кремнийорганической подотрасли к этой группе покрытий добавились покрытия лакокрасочные и каучуковые, содержащие силоксановые связи (Si-O-Si) – силиконы, обладающие также повышенной термостойкостью.

IV. *Электрохимические методы* защиты вытекают из понимания механизма электрохимической коррозии металла в коррозионной среде – проводнике второго рода. Этот подход заключается в том, что нужно тем или иным приемом привести защищаемое металлическое изделие (конструкцию) в такое состояние, чтобы в данных условиях оно являлось катодом (*катодная защита*), как уже отмечалось, при анодном покрытии это имеет место. Если к защищаемому изделию присоединить *протектор* (металл или сплав), являющийся анодом в данных условиях («жертвенный» анод), то такая защита называется *протекторной*. Обычно в качестве протектора для стальных конструкций в морской воде или земляном грунте используют высокоэлектроотрицательные Zn , Mg или сплавы на их основе. В качестве примера на рис. 18.9, а приведена принципиальная схема протекторной защиты подземного трубопровода. Можно осуществить катодную защиту внешним электрическим током. Для этого используют источник постоянного тока (рис. 18.9, б): защи-

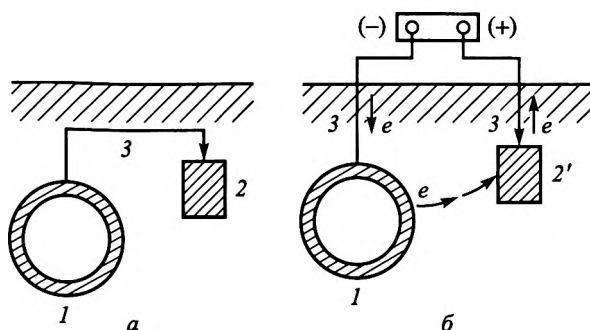


Рис. 18.9. Катодная защита (подземного трубопровода):

a – протекторная защита; *б* – защита внешним электрическим током; *1* – труба; *2* – протектор; *2'* – вспомогательный электрод; *3* – кабель

щаемое изделие (труба) подсоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника (поляризация катодная), а вспомогательный подвергающийся разрушению электрод – к положительному полюсу (поляризация анодная). В качестве вспомогательного электрода можно использовать любой металл.

В ряде случаев (например, для некоторых марок нержавеющей стали) с помощью анодной поляризации от внешнего источника постоянного тока путем подсоединения защищаемого изделия к положительному полюсу удается заметно сместить потенциал в положительную сторону и значительно снизить коррозию в окислительных средах – анодная защита внешним током; при этом вспомогательный электрод подсоединяют к отрицательному полюсу.

V. С помощью *рациональных конструкторских приемов* уже на стадии проектирования, изготовления аппаратуры, а также монтажных работ удастся заметно снизить коррозионную опасность: устранить механически напряженные участки; избегать контактов разнородных металлических конструкций, застойных и неоднородных зон в аппаратах и технологических схемах. Важен правильный выбор как материала для сварки, так и способов сварки, позволяющих избежать создания напряжений и контактных неоднородностей в местах сварки.

ЧАСТЬ V

ХИМИЯ, СВОЙСТВА И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕМЕНТОВ

В этой части приведены основные современные представления о химических свойствах элементов и их соединений, обобщающие достижения химиков различных стран в течение периода существования химии как науки. Одновременно кратко рассмотрены химико-технологические аспекты получения элементов и их соединений. В целях компактности изложения используются условные обозначения и сокращения.

Атомная масса дается в атомных единицах массы.

Внешний вид веществ:

- бел. — белый;
- бесцв. — бесцветный;
- ж. — жидкий;
- корич. — коричневый;
- крист. — кристаллический;
- св. — светлый;
- сер. — серый;
- серебр. — серебристый;
- черн. — черный.

Кристаллическая структура веществ:

- аморф. — аморфная;
- гексагон. — гексагональная;
- кубич. — кубическая;
- моноклин. — моноклинная;
- ромбич. — ромбическая;
- триг. — тригональная;
- трикл. — триклинная.

М (металл), Э (элемент) с соответствующей степенью окисления.

Степени окисления элементов:

(I), (II), (III) и т. д. – положительные степени окисления;
(–I), (–II), (–III) и т. д. – отрицательные степени окисления.

$t_{\text{пл}}$ – температура плавления, °C;

$t_{\text{кип}}$ – температура кипения, °C.

ρ – плотность (г/см³).

При изложении материала впервые в России использовано расположение элементов не в принятой ранее классической короткопериодной форме Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (ПСЭМ), а в рекомендованном ИЮПАК длиннопериодном варианте. Длиннопериодный вариант ПСЭМ содержит 18 групп элементов, сформированных в 4 блока (*sfdp*-конфигурация, см. гл. 2): *s*-элементы, блок *f*-элементов, *d*-элементы, *p*-элементы и благородные газы. При таком расположении исключены понятия типических элементов, основных и побочных подгрупп, переходных элементов. Благородные газы выделены в отдельную группу, как это было сделано Д.И. Менделеевым при разработке Периодической системы.

Длиннопериодный вариант ПСЭМ более совершенен, чем ранее принятый короткопериодный, хотя не лишен недостатков. К таким недостаткам можно отнести отсутствие в ряде случаев связи между номером группы и высшей степенью окисления элементов. Длиннопериодный вариант не устраняет известного противоречия между высшими степенями окисления *f*-элементов, особенно актиноидов, и их местом в данном варианте ПСЭМ.

Следует надеяться, что дальнейшее познание законов строения вещества и атома позволит создать более строгую таблицу элементов, полнее раскрывающую смысл Периодического закона, открытого Д.И. Менделеевым.

Глава 19

***s*-ЭЛЕМЕНТЫ 1 И 2 ГРУПП**

s-элементы расположены в 1 и 2 группах ПСЭМ. В 1 периоде находится только один *s*-элемент 1 группы – водород, остальные периоды содержат по два *s*-элемента. У *s*-элементов валентными являются *s*-электроны внешнего подуровня (*ns*). Число валентных электронов равно номеру группы. При химических реакциях их максимальная степень окисления соответствует числу валентных *s*-электронов и номеру группы:

1 группа, максимальная степень окисления (I): H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

2 группа, максимальная степень окисления (II): Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

В каждой группе орбитальные радиусы атомов возрастают с увеличением атомного номера элемента, соответственно уменьшаются энергия ионизации и сродство к электрону. Поэтому химическая активность *s*-элементов в каждой группе заметно увеличивается сверху вниз. В каждом периоде при переходе от первой группы ко второй орбитальные радиусы атомов уменьшаются, а энергия ионизации и сродство к электрону увеличиваются. Это приводит к снижению химической активности элементов второй группы по сравнению с первой в одном и том же периоде. Эти закономерности не монотонны, особенно в 5, 6 и 7 периодах, где сказывается влияние заполненных ($n-1$) *d*-подуровней, а в 7 периоде еще и заполненного 4*f*-подуровня.

В соответствии со структурой электронной оболочки и значением ее констант *s*-элементы 1 группы могут терять один валентный *s*-электрон, а элементы 2 группы – терять два внешних *s*-электрона. При этом они приобретают устойчивую электронную конфигурацию предшествующих благородных газов. Поэтому степень окисления (I) для *s*-элементов 1 группы и (II) для *s*-элементов 2 группы наиболее типичны. *s*-элементы 2 группы способны иногда терять один внеш-

ний электрон и проявлять степень окисления (I), но такие соединения малохарактерны и неустойчивы. Приобретать электроны *s*-элементы, за исключением водорода, не могут, поэтому они не имеют отрицательных степеней окисления.

Водород отличается от всех остальных *s*-элементов способностью присоединять один электрон и проявлять степень окисления (–I). Из-за способности проявлять степень окисления (–I) он имеет по химическим свойствам некоторое сходство с *p*-элементами 17 группы.

19.1. Водород

Элемент № 1, водород Н (лат. *Hydrogenium*, от *hydros* – вода, *gennaō* – рождаю).

Поскольку водород имеет всего один электрон, то по химическим свойствам он заметно отличается от остальных элементов 1 группы. Его электронную оболочку составляет один электрон $1s^1$. Водород в природе представляет смесь трех изотопов: протия ${}^1\text{H}$ –[$p(e)$]; дейтерия ${}^2\text{D}$ –[$(p + n)e$]; трития ${}^3\text{T}^*$ –[$(p + 2n)e$]. Искусственно получен еще один, очень неустойчивый нуклид водорода ${}^4\text{H}$. Энергия ионизации водорода 13,595 эВ (1312 кДж/моль), это очень высокое значение, поэтому он не может образовывать ионные связи, а лишь ковалентные. Специфика строения атома ${}^1\text{H}$ обуславливает особый вид химической связи – водородную связь, присущую только водороду. Процесс образования отрицательного иона H^{-1} из атома экзотермический, поэтому ион H^{-1} может давать ионные соединения.

Водород – самый распространенный элемент во Вселенной. Он составляет в виде плазмы около 50 % массы Солнца и звезд. На Земле его менее 1 % по массе. В литосфере он содержится в соединениях с О, С, S, N и Cl, реже с Р, I, Вг. Он входит в состав нефти, газа, угля, многих минералов и горных пород.

Все изотопы водорода образуют двухатомные молекулы: H_2 – протий; HD – протодейтерий; D_2 – дейтерий; DT – дейтеротритий; HT – прототритий; T_2 – тритий. Молекулы водорода могут диссоциировать, энергия диссоциации 436 кДж/моль. Водород – бесцветный газ без вкуса и запаха, $\rho_{273,15\text{ К}} = 0,08988\text{ г/л}$; $\rho_{\text{H}_2(\text{ж})} = 0,07\text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{H}_2(\text{тв})} = 0,08\text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл}} = -259,14\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = -252,87\text{ }^\circ\text{C}$. Его молекулы имеют самые малые размер и массу, что обуславливает их высокую подвижность. Растворимость в воде (0 $^\circ\text{C}$) – 0,0215 об. %.

Хорошо растворим в ряде металлов: в Pd – 850 объемов, в губчатом Fe – 0,14...0,37 объемов. Природный водород H_2 состоит из орто- и параводорода: 0,75 $o\text{-}H_2$ + 0,25 $p\text{-}H_2$.

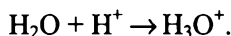
Таблица 19.1

Физические свойства водорода

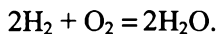
Вид водорода	$T_{\text{критич}},$ К	$P_{\text{критич}},$ МПа	$T_{\text{кип}},$ К	$\Delta H_{\text{исп}},$ Дж/моль	$T_{\text{пл}},$ К	$\Delta H_{\text{пл}},$ Дж/моль
H_2	33,244	1,297	20,39	916	13,967	117,2
$o\text{-}H_2$	33,24	–	20,45	–	14,05	–
$p\text{-}H_2$	32,994	1,294	20,36	900	13,813	177,5

При 10 000 МПа твердый водород переходит в решетку металлического типа, состоящую из атомов – *металлический водород*.

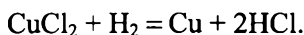
Атом водорода легко отдает свой электрон. В водных растворах он отрывается от многих соединений в виде протона H^+ . Это обуславливает кислотный характер таких растворов ($pH < 7,0$). В водных растворах H^+ взаимодействует с H_2O , образуя ион гидроксония:



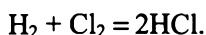
Водород взаимодействует со многими неметаллами: O, Cl, S, N и др. Здесь водород выступает в виде H^+ . Реже водород взаимодействует с активными металлами, образуя ионную связь в *гидридах* металлов. Здесь он выступает в виде H^- : AlH_3 , TiH_4 , $NaNH_2$, CaH_2 и др. Водород горит в кислороде и на воздухе. В смеси с воздухом образует «гремучую смесь», которая взрывается согласно реакции:



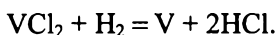
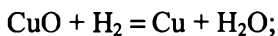
При высоких давлениях водород вытесняет многие металлы из их солей:



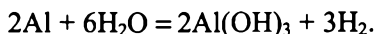
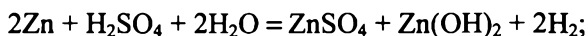
Химическая активность водорода резко увеличивается в «момент выделения» (*in statu nascendi*) в атомарном виде, т. е. атомарный водород значительно активнее молекулярного. Водород непосредственно реагирует только со фтором, при нагревании он реагирует со многими неметаллами:



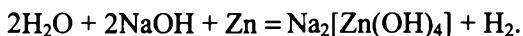
Водород проявляет восстановительные свойства по отношению к оксидам и галогенидам:



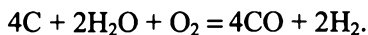
Простейший способ получения водорода – взаимодействие М с H_2O , при этом образуется водород и гидроксид металла. К и Na бурно реагируют с водой, Ca реагирует при комнатной температуре, Mg – при нагревании, Zn – при накаливании с паром, Fe – при высокой температуре. Еще энергичнее идет выделение водорода при взаимодействии М с разбавленными кислотами – серной и соляной: Na и Ca реагируют со взрывом, Mg – очень бурно, Zn и Fe – бурно. Обычно в лаборатории водород получают по реакциям:



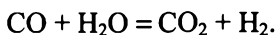
Можно получать водород действием металлов на концентрированный раствор NaOH:



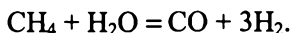
В промышленности водород получают различными способами. Газификация каменного угля (неполное сгорание с образованием «водяного газа»):



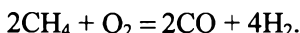
Конверсия CO с водяным паром:



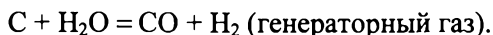
Конверсия природного газа с водяным паром:



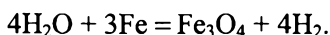
Высокотемпературная конверсия метана:



Восстановление водяного пара раскаленным углем:



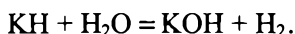
Пропускание водяного пара над раскаленным докрасна железом:



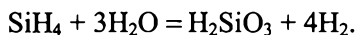
Перспективным является получение водорода электролизом воды. В качестве электролита обычно используют сильно разбавленные растворы солей, а также подкисленную воду или щелочной водный раствор. Сейчас возрос интерес к наиболее экономичным способам получения водорода в связи с развитием проблемы водородной энергетики (см. гл. 17). Жидкий водород – охлаждающий агент в криогенных технологиях. Газообразный водород имеет огромное применение в химии: получение NH_3 ; CH_3OH и др. спиртов; углеводородов; HCl ; гидридов металлов; твердых пищевых жиров (маргарин). Кроме того, водород применяют в электро-технике – восстановитель топливных элементов; в металлургии – восстановитель металлов из оксидов; в энергетике водяной газ ($\text{H}_2 + \text{CO}$) используется как газовое топливо. В атомной энергетике для термоядерной реакции синтеза ядер ${}^4_2\text{He}$ применяются дейтерий D и тритий T.

Металлоподобные соединения водорода (гидриды)

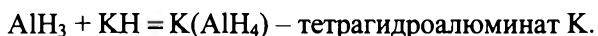
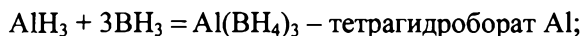
Металлическими свойствами обладают гидриды *s*- и *f*-элементов с разными типами связей: 1) атом водорода входит в решетку в виде иона H^+ , а электрон отдает в зону проводимости (см. гл. 5); 2) атомы водорода берут электрон из зоны проводимости и находятся в кристаллической решетке в виде иона H (ионная связь); 3) водород образует с металлом твердый раствор без образования химической связи с локализацией электрона. Гидриды *s*-элементов образуют ионную связь со свойствами основания:



Гидриды *p*-элементов образуют ковалентные связи и имеют кислотный характер:

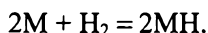


Гидрид алюминия AlH_3 обладает амфотерными свойствами:



Первые три *d*-элемента каждого периода активно поглощают водород с большим экзотермическим эффектом (Sc, Ti, V), (Y, Zr, Nb), (La, Hf, Ta).

Гидриды обычно образуются из элементов:

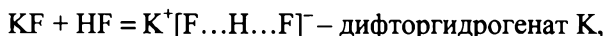


Гидриды металлов используют в технике, в химии, в металлургии.

Соединения водорода (I)

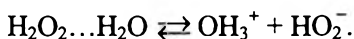
Это многочисленные соединения H^+ с ковалентно-полярной связью: газы HCl , H_2S , NH_3 и др.; жидкости H_2O , HF , HNO_3 ; твердые вещества H_3PO_4 , H_2SiO_3 .

Для HCl , HF , H_2O , NH_3 характерна водородная связь. У них аномально высокие $t_{\text{пл}}$ и $t_{\text{кип}}$. Жидкие HF , H_2O и NH_3 являются сильными ионизирующими растворителями. HF растворяет даже стекло и кварц. Слабые кислоты в растворе NH_3 ионизируются и становятся сильными кислотами. Вода при растворении в HF ведет себя как основание, проявляет заметные щелочные свойства. Характерная для водорода способность к образованию анионных комплексов приводит к образованию солей:

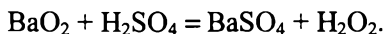
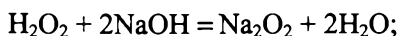


Основное производное водорода – вода H_2O , являющееся самым распространенным растворителем, фазовая диаграмма для

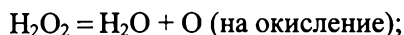
которой приведена на рис. 19.1. Пероксид водорода H_2O_2 – наиболее известный пероксид. Между молекулами H_2O_2 возникает довольно прочная водородная связь, поэтому H_2O_2 – густая сиропообразная жидкость; $t_{\text{кип}} = 150,2\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}} = 0,41\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_{25} = 1,44\text{ г/см}^3$. H_2O_2 – хороший ионизирующий растворитель. Чистый H_2O_2 взрывается. В водных растворах H_2O_2 – слабая кислота:



В химических реакциях пероксид-ион $[\text{O}_2]^{2-}$ может переходить в другие соединения, не изменяясь:



Пероксид водорода проявляет и окислительные, и восстановительные свойства:



Окислительные свойства H_2O_2 выражены сильнее, чем восстановительные: при действии концентрированных растворов H_2O_2 на горючие вещества происходит их самовоспламенение. В качестве восстановителя H_2O_2 проявляет себя при взаимодействии с сильными окислителями:



Водородные атомы в H_2O_2 могут быть заменены не только на металлы, но и на кислотные остатки, образуя пероксо-, или надкислоты, например надсерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$: $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH}$.

В промышленности некоторое количество H_2O_2 получают из пероксида бария, а также путем гидролиза надсерной кислоты или ее солей:

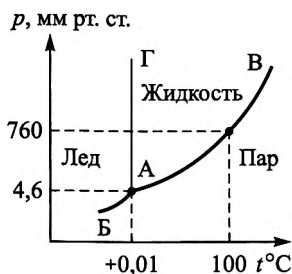
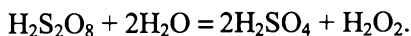


Рис. 19.1. Диаграмма агрегатного состояния воды:
 AG – равновесие лед \rightleftharpoons вода;
 AB – равновесие вода \rightleftharpoons пар;
 AB – равновесие лед \rightleftharpoons пар;
 A – тройная точка (лед \rightleftharpoons вода \rightleftharpoons пар)



Иногда в промышленности получают H_2O_2 электролизом водных растворов H_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Основное количество (до 80 %) H_2O_2 получают окислением алкилантрагидрохинона воздухом. Промышленное значение имеет также способ, основанный на окислении изопропанола воздухом.

Более 50 % пероксида водорода расходуется на отбеливание. Он используется и в медицине – для легких прижиганий. В химии H_2O_2 применяют для получения пероксидных соединений как катализатор процессов полимеризации, для изготовления пористых материалов. Широко используют пероксид водорода при окислении спиртов (изопропиловый и вторичный бутиловый) и в химии хинонов при попеременном их окислении и восстановлении.

19.2. s-элементы 1 группы (щелочные металлы)

В 1 группу входят шесть s-элементов (табл. 19.2):

№ 3, литий Li (лат. *Litium*, от греч. «литос» – из камня);

№ 11, натрий Na (лат. *Natrium*, от араб. «натр» – сода);

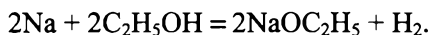
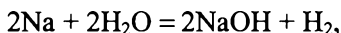
№ 19, калий K (лат. *Kalium*, от араб. «аль-кали» – щелочь);

№ 37, рубидий Rb (лат. *Rubidium*, от лат. «*rubidus*» – красный);

№ 55, цезий Cs (лат. *Cesium*, от лат. «*caesius*» – голубой);

№ 87, франций Fr (лат. *Francium* – в честь Франции).

Все эти элементы называются щелочными металлами, так как их оксиды при взаимодействии с водой образуют сильные щелочи. Атомы щелочных металлов имеют один валентный s-электрон. Эти металлы очень мягки, имеют низкую плотность, легко плавятся и кипят (табл. 19.3). В химическом отношении они крайне реакционноспособны, бурно реагируют с водой и со спиртом:



Их гидроксиды имеют высокую концентрацию ионов OH^- в воде, жгучий щелочной вкус, и их называют щелочами. Концентрированные растворы MOH сильно разъедают кожу.

Таблица 19.2

Константы и распространенность элементов 1 группы

Константа	Элементы					
	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Атомная масса	6,941	22,9898	39,098	85,468	132,905	[223]
Валентные электроны	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	7s ¹
Радиус атома, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
Радиус иона Э ⁺ , нм	0,06	0,098	0,133	0,149	0,165	0,17
Энергия ионизации, эВ M ⁰ → M ⁺ M ⁺ → M ²⁺	5,39 75,6	5,14 47,3	4,34 31,8	4,3 27,5	3,89 25,1	3,98 —
Содержание в земной коре, мас. %	6,5 · 10 ⁻³	2,64	2,6	3,1 · 10 ⁻²	7 · 10 ⁻⁴	Следы в рудах актиния и урана

В ряду напряжений все щелочные металлы стоят впереди водорода. Их энергии ионизации низки, т. е. они легко отдают электрон. Энтальпия образования их соединений довольно высока.

Таблица 19.3

Физические свойства щелочных металлов 1 группы

Свойство	Элемент				
	Li	Na	K	Rb	Cs
ρ, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,5	1,9
Твердость (алмаз = 10)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Теплоемкость (H ₂ O = 1)	0,84	0,29	0,17	0,08	0,05
Электропроводность (Hg = 1)	11	21	14	8	5
t _{пл} , °C	180,54	97,86	63,65	38,89	28,5
t _{кип} , °C	1347	883,15	774	687,2	678,4

Вторая энергия ионизации у щелочных М на порядок выше первой, поэтому они всегда проявляют степень окисления (I). В ряду Li – Cs химическая активность возрастает. Li при сгорании на воздухе образует оксид Li₂O, который содержит примеси пероксида Li₂O₂. Na сгорает с образованием пероксида Na₂O₂. Остальные металлы сгорают на воздухе с образованием надпероксидов MO₂.

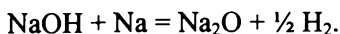
При пропускании аммиака над расплавами щелочных М образуются *амиды*:



В атмосфере водорода щелочные М образуют *гидриды*. Из гидридов наиболее легко получается LiH. Он же наиболее устойчив, не реагирует с сухими газами (O_2 , Cl_2 , HCl). Из оксидов наиболее устойчив Li_2O . Оксиды других щелочных М получают косвенным путем:



или



Щелочные металлы энергично вытесняют водород из воды. Li на воздухе окисляется, K и Na сгорают на воздухе при небольшом нагревании, Rb и Cs воспламеняются при обычной температуре.

В целом свойства щелочных металлов определяются их местом в ПСЭМ. После отрыва 1 электрона ионы M^+ имеют такую же электронную конфигурацию, как и атомы предшествующих благородных газов 18 группы. Поскольку они далеко отстоят от последующих благородных газов, то получить состояние M^- невозможно.

Литий

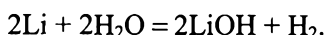
Известен ряд минералов лития, из них промышленное значение имеют сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ – алюмосиликат лития; амблигонит $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$; петалит $\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$; циннвальдит $\text{KLi}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Al}(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{F},\text{OH})$; лепидолит $\text{Al}_2\text{Li}_2(\text{SiO}_3)_3(\text{F},\text{OH})_2$.

Li – мягкий, серебристо-серый М, режется ножом. Получают литий электролизом расплава смеси $\text{LiCl} + \text{KCl}$. Ввиду высокой химической активности Li хранят под слоем вазелина или парафина в запаянном сосуде. Литий занимает особое положение среди своих аналогов и напоминает щелочно-земельные металлы. Он способен образовывать соединения, которые другие щелочные металлы не образуют.

Металлический литий используют в сплавах для шарикоподшипников (вместе с Na и Ca), для производства склерона (аналог дюрала). В металлургии он применяется как раскисляющий агент для меди и при десульфуривании никеля. Некоторые соли лития (карбонат, салицилат, цитрат) используют для лечения подагры.

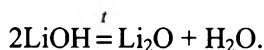
Металлический ${}^6\text{Li}$ применяют в атомной энергетике для получения гидридов трития и дейтерия.

Химически литий очень активен. Он взаимодействует с кислородом и азотом в обычных условиях. На воздухе окисляется, на поверхности образуется темно-серый налет Li_2O , Li_3N . При нагревании выше 200°C воспламеняется. В атмосфере галогенов самовоспламеняется. При накаливании горит в атмосфере CO_2 . С металлами образует интерметаллидные соединения. Энергично взаимодействует с водой:



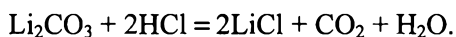
Соединения лития (I)

Оксид Li_2O получают взаимодействием простых веществ. Активно реагирует с водой, образуя гидроксид. С кислотами, с кислотными и амфотерными оксидами образует соли. При сжигании Li в токе кислорода образуется пероксид Li_2O_2 . При высоких температурах Li_2O_2 отщепляет кислород, переходя в Li_2O . Гидроксид LiOH – сильное основание, но по силе уступает гидроксидам других щелочных М. При накаливании разлагается:



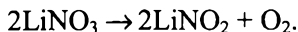
Получают LiOH электролизом водных растворов LiCl . Применяется LiOH как электролит в щелочных аккумуляторах.

Галогениды Li (I) хорошо растворимы в воде, за исключением LiF . Выделяются из растворов в виде кристаллогидратов: $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При взаимодействии свободного галогена (кроме F) с галогенидами Li образуются комплексные полигалогениды $\text{Li}[\text{G}(\text{G}_2)_x]$. Полихлориды малоустойчивы и существуют только в растворе. Полибромиды и полийодиды устойчивы и хорошо изучены. Получают LiCl действием HCl на Li_2CO_3 :



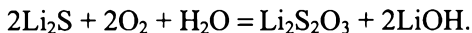
LiBr и LiI во многом аналогичны LiCl . LiF получается при выпаривании раствора Li_2CO_3 в плавиковой кислоте.

Нитрат LiNO_3 обычно получают разложением карбоната азотной кислотой. При нагревании выше $t_{\text{пл}}$ LiNO_3 разлагается с выделением свободного кислорода:



При сплавлении с нитратами других щелочных М LiNO_3 образует эвтектические смеси. Расплавы таких смесей – важный класс неводных растворителей. В них растворяется большинство металлов.

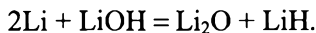
При взаимодействии Li с CO_2 в водном растворе образуется средний *карбонат* Li_2CO_3 , кислая соль не получена. В технике его получают из минерала амблигонита $\text{LiAl}[\text{PO}_4]\text{F}$. При получении Li_2CO_3 из сподумена $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$ «вскрытие» руды ведут сплавлением с содой. При прокаливании Li_2CO_3 разлагается на Li_2O и CO_2 . *Сульфат* Li_2SO_4 с сульфатами других щелочных металлов образует двойные соли или смешанные соли: MLiSO_4 , ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$); $\text{M}_4\text{Li}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}_2\text{Li}_8(\text{SO}_4)_5$; $\text{K}_2\text{Li}_8(\text{SO}_4)_5$. При нагревании лития с серой образуется *сульфид* Li_2S . Растворы Li_2S имеют сильнощелочную реакцию. Под действием кислорода воздуха в растворе образуется тиосульфат:



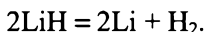
При кипячении раствора Li_2S с избытком серы или при сплавлении сухого сульфида с серой образуется персульфид Li_2S_2 .

Металлоподобные соединения лития

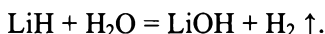
Гидрид LiH образуется при пропускании сухого водорода над нагретым Li. Можно получить LiH взаимодействием Li с расплавом его гидроксида:



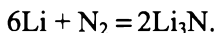
Его термическая диссоциация при 450°C в вакууме идет по реакции



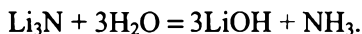
LiH — сильный восстановитель, с водой бурно реагирует:



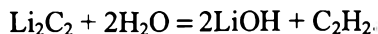
Литий образует смешанные гидриды. Из них значение имеет *литийалюмогидрид* LiAlH_4 как исходное сырье для получения многих других гидридов. В свою очередь, литийалюмогидрид получают по высокопроизводительной технологии из гидрида натрия, хлорида лития и эфирата хлорида алюминия. При нагревании в атмосфере аммиака LiH образует *нитрид* лития Li_3N . В качестве промежуточных продуктов образуются *амид* LiNH_2 и *имид* лития Li_2NH . Li_3N может быть получен взаимодействием простых веществ



Li_3N энергично реагирует с водой:



Карбид лития Li_2C_2 образуется при нагревании из простых веществ. Он химически весьма активен. В атмосфере SO_2 и CO_2 самовоспламеняется. Взаимодействие с водой происходит со взрывом, при этом металл сгорает, а углерод выделяется в виде угля. С водяным паром идет реакция



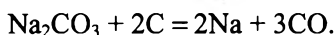
Натрий

Натрий – один из наиболее распространенных элементов, он обнаружен в атмосфере Солнца, многих звезд, в межзвездном пространстве. Важнейшие минералы: галит (каменная соль) NaCl ; мирабилит (глауберова соль) Na_2SO_4 ; криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$; бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др. Он входит в состав силикатов и алюмосиликатов. В водах Мирового океана содержится $\sim 1,5 \cdot 10^{16}$ т солей натрия. Соединения натрия входят в состав растительных и животных организмов.

Натрий по свойствам несколько отличается от других щелочных металлов и имеет ряд общих свойств с элементами 2 группы. Na по химическим свойствам – активнейший металл. Na в воздухе быстро окисляется. Самовоспламеняется в атмосфере фтора и хлора. При небольшом нагревании энергично реагирует с Br_2 , S , I_2 , H_2 . С рядом металлов: Ag , Au , Cd , Zn , Pb , Sn – сплавляется. Со многими металлами образует соединения, например, с оловом: NaSn_6 , NaSn_4 , NaSn_3 , NaSn_2 , NaSn , Na_2Sn , Na_3Sn .

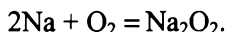
Na широко используют в различных отраслях: в металлургии для получения чистых металлов, например циркония; амальгама Na применяется в химии как восстановитель; эвтектика Na–K ($t_{пл} = -12,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) используется в органическом синтезе как охлаждающий агент; в промышленности и ядерной энергетике жидкий Na применяется как эффективный теплоноситель для поддержания температуры $650...450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Натрий служит исходным продуктом для получения многих гидридных соединений других металлов.

Получают Na различными способами. Наиболее распространены электролиз расплава NaCl или NaOH (см. гл. 17), или химическое восстановление соды углем:

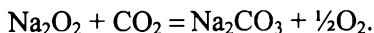


Соединения натрия (I)

Натрий при сгорании в избытке кислорода образует *пероксид* Na_2O_2 :

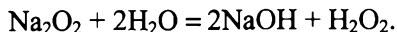


Пероксид устойчив к нагреванию, бурно реагирует с горючими веществами вплоть до взрыва. С металлическим алюминием в порошкообразном виде он взрывает. При контакте с эфиром, уксусной кислотой, раствором глицерина происходит вспышка. С серой Na_2O_2 реагирует с пламенем. С монооксидом углерода образует карбонат натрия, с диоксидом также образует карбонат, при этом выделяется кислород:



Последнюю реакцию используют для обновления воздуха в подводных лодках и в автономных дыхательных аппаратах с замкнутым циклом.

Взаимодействие Na_2O_2 с водой сопровождается гидролизом:

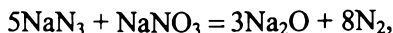


При длительном нагревании Na_2O_2 получен *надпероксид* NaO_2 . Он менее устойчив, разлагается на воздухе.

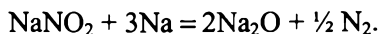
Нормальный оксид натрия Na_2O обычно получают взаимодействием металлического натрия с пероксидом или гидроксидом:



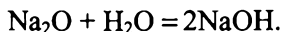
Его можно получить из азида натрия:



а также реакцией натрия с нитритом:



С водой Na_2O реагирует бурно, с выделением теплоты, с разбрызгиванием:



Гидроксид NaOH – бесцветное, гигроскопичное вещество, разъедает большинство соприкасающихся с ним материалов. NaOH не отщепляет воду вплоть до $t_{\text{кип}} 1388^\circ\text{C}$. В расплаве NaOH разъедает стекло, фарфор, а при доступе воздуха – платину. Гидроксид натрия является самым сильным основанием. Получают его, в основном, электролизом водного раствора NaCl (рис. 19.2, см. также гл. 17). Реже используют реакцию

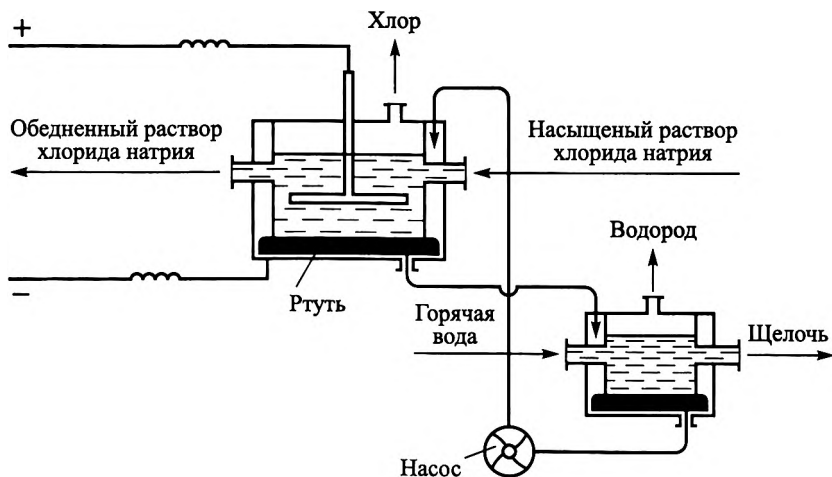
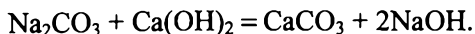


Рис. 19.2. Схема установки для электролитического получения едкого натра



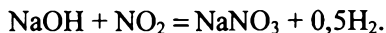
Гидроксид натрия технический (каустическая сода) используют в мыловаренной промышленности, в производстве красок. Сплавлением с NaOH «вскрывают» многие минералы. При кипячении древесины в растворе NaOH удаляют лигнин и получают целлюлозу. Раствором NaOH обрабатывают хлопчато-бумажные ткани при растяжении, при этом они приобретают шелковистый блеск и повышенную прочность.

Почти все соли Na бесцветны и хорошо растворимы в воде. Соли Na не склонны образовывать комплексные соединения с ионом Na^+ в качестве комплексообразователя. Известны комплексные соединения, у которых Na^+ расположен во внешней сфере, например гексагидроксостибат $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Галогениды натрия – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, за исключением NaF. Наибольшее значение имеет NaCl. Он широко применяется в пищевой промышленности, медицине, химии. Источниками промышленного получения NaCl служат залежи каменной соли, моря и соленые озера.

Нитрат натрия NaNO_3 (натриевая селитра) – сравнительно низкоплавкий ($t_{\text{пл}} = 306^\circ\text{C}$), хорошо растворим в воде. Широко применяется как минеральное удобрение, окислитель в пиротехнике, дающий пламя желтого цвета.

NaNO_3 получают как побочный продукт азотнокислотного производства за счет поглощения оксидов азота из отходящих газов раствором каустической соды:



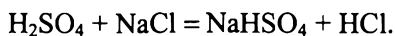
В природе встречается на чилийском побережье Тихого океана (чилийская селитра).

Нитрит NaNO_2 используют в органическом синтезе. Устойчив до 700°C . В лаборатории его получают взаимодействием гидроксида Na с оксидом азота (II) при нагревании



В природных условиях нитрит Na образуется за счет частичного восстановления азота в нитрате или при внесении в почву любых азотсодержащих веществ за счет их окисления.

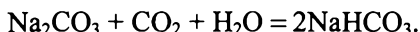
Сульфаты Na бывают средние (Na_2SO_4) и кислые (гидросульфат NaHSO_4). Na_2SO_4 получают в производстве соляной кислоты из NaCl и H_2SO_4 , в производстве KCl из остаточных растворов. В природе он встречается в виде двойных солей: глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, астраканит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, левгит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Гидросульфат натрия образуется при нагревании NaCl с концентрированной H_2SO_4 :



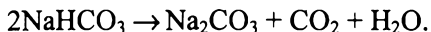
NaHSO_4 при нагревании отщепляет воду с образованием пиросульфата:



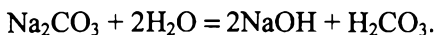
Карбонаты Na бывают двух типов: средняя соль – Na_2CO_3 ; кислая соль – NaHCO_3 (гидрокарбонат). NaHCO_3 (питьевая, или пищевая, сода) получают как промежуточный продукт в производстве соды, пропуская CO_2 через холодный раствор Na_2CO_3



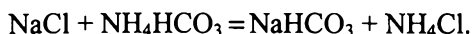
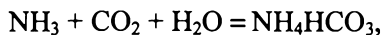
При нагревании безводный гидрокарбонат разлагается:



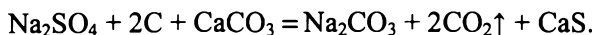
NaHCO_3 используется в медицине, а также для приготовления шипучих напитков. Na_2CO_3 находит применение в химической, стекольной, мыловаренной, бумажной, текстильной отраслях промышленности. Na_2CO_3 хорошо растворим в воде, раствор показывает сильнощелочную реакцию из-за гидролиза:



Na_2CO_3 вырабатывается двух видов: кальцинированная сода (безводный Na_2CO_3) и кристаллическая сода – кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который выветривается на воздухе. Основным промышленным способом получения соды – аммиачно-хлоридный (способ Сольве): раствор NaCl насыщают аммиаком, а затем обрабатывают CO_2 :

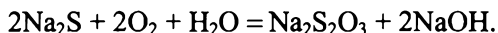
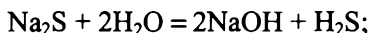


Полученный NaHCO_3 нагреванием переводят в Na_2CO_3 . Соду можно получать из мирабилита Na_2SO_4 . Смесь Na_2SO_4 , известняка и угля сплавляют при 1000°C :



Na_2CO_3 содержится в золе некоторых морских водорослей.

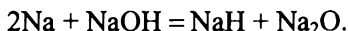
Сульфид Na_2S растворим в воде, водный раствор имеет сильно щелочную реакцию за счет гидролиза и окисления:



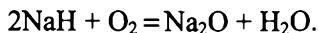
При сплавлении Na_2S с серой образуются *полисульфиды* Na_2S_n . Они применяются в производстве красителей и в кожевенном деле.

Металлоподобные соединения натрия

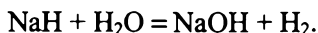
Гидрид натрия NaH можно получить пропусканием сухого водорода над нагретым натрием или взаимодействием Na с расплавом NaOH :



В промышленности гидрид натрия получают гетерогенным гидрированием эмульсии металлического натрия в среде толуола с последующим осаждением суспензии гидрида натрия и удалением растворителя. Гидрид натрия используют при получении многих гидридных соединений металлов и их органических производных. При нагревании до $400\ldots 450^\circ\text{C}$ NaH разлагается. В присутствии следов влаги на воздухе процесс идет со взрывом:



С водой бурно реагирует:



Хорошо изучены *нитрид* Na_3N , *карбид* Na_2C_2 , *силицид* Na_4Si , *борид* Na_3B .

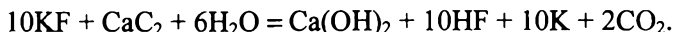
Калий, рубидий, цезий, франций

Это наиболее типичные щелочные металлы, катионогены, образуют соединения с ионной связью. Комплексообразование для них нехарактерно, кристаллогидраты почти неизвестны.

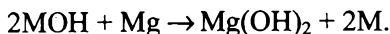
Наиболее важными минералами калия являются: сильвин KCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полигалит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rb и Cs содержатся в минералах калия. Fг стабильных изотопов не имеет.

K и его аналоги – наиболее реакционноспособные металлы. На воздухе K окисляется. Rb и Cs на воздухе самовоспламеняются. В атмосфере фтора и хлора все они самовоспламеняются при обычных условиях, с жидким бромом взрывают. При нагревании взаимодействуют с водородом, серой и другими неметаллами. K и его аналоги энергично вытесняют водород из воды. При взаимодействии K с водой происходит самовоспламенение водорода, Cs и Rb взаимодействуют с водой со взрывом.

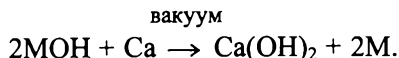
В промышленности калий получают электролизом расплавленного гидроксида или хлорида. Применяют также электролитическое разложение кислородных солей калия. Используют и химические методы получения калия, чаще всего карбидный метод:



Rb и Cs получают нагреванием гидроксида с металлическим магнием в токе водорода



Существует также кальцийтермический способ:



K, Rb, Cs хранят в запаянных сосудах, калий можно хранить в керосине.

90 % всех добываемых соединений калия идет на минеральные удобрения. Остальные 10 % используются в промышленности. Запасы калия в России превышают его запасы во всех других странах, вместе взятых. Металлические K, Cs и Rb используют редко. Калий применяют в лаборатории, иногда – в фотоэлементах. Цезий

и рубидий применяют в фотоэлементах. Калий и его аналоги теряют электроны при нагревании и при освещении. Это делает их ценными материалами для изготовления фотоэлементов.

Соединения K, Rb, Cs(I)

В ряду Li–Cs возрастает тенденция к образованию *пероксидов* и *надпероксидов*, при сгорании в избытке кислорода образуются надпероксиды KO_2 , RbO_2 , CsO_2 . Косвенным путем можно получить пероксиды K_2O_2 , Rb_2O_2 , Cs_2O_2 , которые менее устойчивы, чем Na_2O_2 . Косвенным же путем можно получить нормальные оксиды K_2O , Rb_2O , Cs_2O . Нормальные оксиды – очень реакционноспособные вещества. Они энергично взаимодействуют с водой:



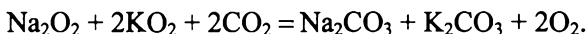
Их можно получить восстановлением надпероксида металлом:



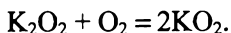
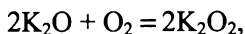
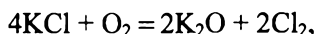
Пероксиды M_2O_2 и надпероксиды M_2O – сильные окислители. Они разлагаются водой и разбавленными кислотами:



Надпероксид калия KO_2 в смеси с пероксидом натрия Na_2O_2 входит в состав оксилитов – материалов для очистки воздуха от CO_2 и обогащения его кислородом:



Способность калия и его аналогов к образованию пероксидов и надпероксидов используется в пожаротушающей технике:



Механизм действия калийных пламегасителей заключается в том, что кислород воздуха идет не на пламенное горение, а на образование пероксидов и надпероксидов калия.

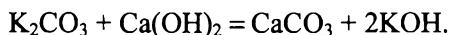
Для K, Rb и Cs известны озониды MO_3 . Их получают действием озона на твердый гидроксид – на поверхности гидроксида образуется оранжевая корка MO_3 . Изучен озонид калия. Его получают по реакции:



KO_3 – сильнейший окислитель. С водой KO_3 бурно реагирует, выделяя кислород.

В ряду K – Rb – Cs устойчивость озонидов возрастает.

Гидроксиды MOH – едкие щелочи, они разъедают большинство металлов, легкоплавки и летучи без разложения. В водных растворах они полностью диссоциируют на ионы M^+ и OH^- . Из MOH наибольшее значение имеет KOH . Его можно получить сплавлением поташа с гашеной известью:



В промышленности KOH получают электролизом раствора KCl . Применяют его в мыловарении для получения жидкого калийного мыла в качестве осушителя и поглотителя CO_2 , для щелочного плавления и для прижиганий.

Галогениды K и его аналогов – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (рис. 19.3). KBr и KI применяют в медицине («бром» и «белый йод»). Калий и его аналоги могут образовывать полигалогениды общей формулы $\text{M}[\Gamma(\Gamma_2)_x]$. Так, при растворении I_2 в водном растворе KI образуется комплексное соединение $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из полигалогенидов полихлориды в свободном состоянии не получены. Полибромиды и полийодиды устойчивы. Известны сме-

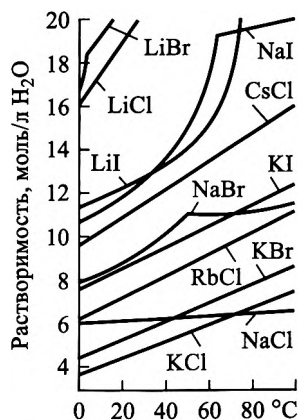
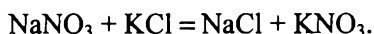


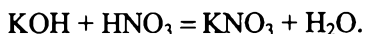
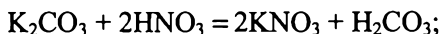
Рис. 19.3. Растворимость галогенидов в воде (моль/л H_2O)

шанные полигалогениды типа $K[Cl(I_2)]$. Из галогенидов щелочных металлов наибольшее значение имеет KCl . Электролиз водного раствора KCl – один из важнейших процессов в химической промышленности, при этом образуются ценные продукты: KOH , Cl_2 и H_2 . KCl чаще всего получают из карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Хлориды Rb и Cs получают взаимодействием карбонатов с соляной кислотой.

Нитраты K и его аналогов сравнительно легкоплавки и хорошо растворимы. Из водных растворов кристаллизуются в виде безводных солей. Наибольшее значение имеет калийная селитра KNO_3 . При нагревании выше $t_{пл}$ она переходит в нитрит KNO_2 с выделением кислорода. При дальнейшем нагревании образуется K_2O . Образование KNO_3 в природе постоянно происходит при гниении отбросов животного происхождения. В промышленности ее получают взаимодействием нитрата натрия с KCl («конверсионная селитра»):



Получают ее также взаимодействием поташа или KOH с азотной кислотой:



Нитраты рубидия и цезия по свойствам очень похожи на KNO_3 . Калийная селитра используется как основное калийное удобрение и как окислитель в черном порохе и в пиротехнических составах.

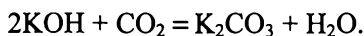
Калий и его аналоги образуют два типа *карбонатов*: кислые $MHCO_3$ (гидрокарбонаты) и средние M_2CO_3 . Гидрокарбонаты при нагревании переходят в средние соли:



В ряду K – Cs устойчивость гидрокарбонатов заметно возрастает.

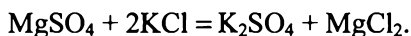
Промышленность потребляет поташ K_2CO_3 в мыловаренной и стекольной отраслях промышленности, в химии, при отбеливании и протраве тканей и шерсти. Промышленное производство поташа ведут различными способами. 1) Электролизом раствора KCl по-

лучают KOH, который обрабатывают известняком – получается K_2CO_3 . 2) Взвесь $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ в растворе KCl насыщают избытком CO_2 . Образуется двойная соль $KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$. Раствор двойной соли обрабатывается MgO – при этом она разлагается на K_2CO_3 и $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. 3) В процессе электролитического получения KOH через раствор пропускают CO_2 :

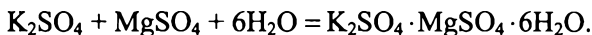


Карбонаты Rb и Cs получают действием гидроксида бария на $M(SO_4)_2$ в растворе с последующим упариванием в присутствии $(NH_4)_2CO_3$.

Сульфаты калия и его аналогов известны двух типов: $MHSO_4$ – кислые (гидросульфаты) и M_2SO_4 – средние. Средние сульфаты в воде дают нейтральную реакцию. Гидросульфаты дают кислотную реакцию. Все они способны образовывать с фторидами двойные соединения типа $M_2SO_4 \cdot MF$. K_2SO_4 получают действием H_2SO_4 на природный KCl. Широко применяют метод получения K_2SO_4 из природного сульфата магния:



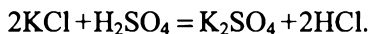
K_2SO_4 образует с $MgSO_4$ двойную соль – калийную магнезию:



Очищенную двойную соль снова обрабатывают KCl:



K_2SO_4 можно получать действием на KCl или KNO_3 серной кислоты:



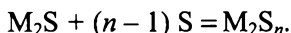
Гидросульфат $KHSO_4$ получают растворением K_2SO_4 в избытке разбавленной серной кислоты:



При нагревании он отщепляет воду и переходит сначала в пиросульфат $K_2S_2O_7$, затем – в средний сульфат. Сульфаты Cs и Rb

образуют двойные соли и квасцы с другими сульфатами. Практическое значение имеет K_2SO_4 . Он применяется в стекольной промышленности, как минеральное удобрение и для получения квасцов.

Сульфиды К и его аналогов M_2S можно получить взаимодействием щелочного металла и серы, но такая реакция сопровождается взрывом. Известны гидросульфиды MHS . Из них наиболее изучен KHS . Получают гидросульфиды (кислые сульфиды) косвенным путем. При сплавлении сульфидов с серой или при кипячении растворов сульфидов с серой могут быть получены *полисульфиды*:

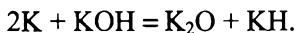


Получены полисульфиды вплоть до $n = 6$. В ряду $K - Rb - Cs$ устойчивость полисульфидов увеличивается.

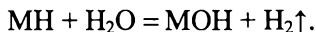
Соединения франция мало изучены ввиду его радиоактивности.

Металлоподобные соединения К, Rb, Cs(I)

Гидриды калия и его аналогов MH образуются при пропускании сухого водорода над нагретым металлом. Их можно получить также взаимодействием металла с расплавом гидроксида:



MH – сильные восстановители. В сухом состоянии они окисляются на воздухе. С водой MH бурно реагируют:



Нитриды калия и его аналогов (M_3N) – малоустойчивые вещества. Их получают взаимодействием паров металла с азотом в поле тигного электрического разряда или термическим разложением азидов:



Карбиды калия и его аналогов (M_2C_2) можно получить взаимодействием металла с ацетиленом. В чистом виде M_2C_2 исключительно активны. Они воспламеняются даже в атмосфере CO_2 и SO_2 . При взаимодействии с водой происходит взрыв: металл сгорает, а углерод выделяется в виде сажи.

Известны *силициды* и *бориды* калия и его аналогов.

19.3. *s*-элементы 2 группы

Вторая группа ПСЭМ состоит из шести *s*-элементов:

№ 4, бериллий Be (лат. *Berillium*, от греч. «бериллос» – минерал берилл);

№ 12, магний Mg (лат. *Magnesium*, от греч. «магнезос» – магнезия);

№ 20, кальций Ca (лат. *Calcium*, от лат. *calcis* – известь);

№ 38, стронций Sr (лат. *Strontium*, от названия шотландской деревни Стронциан);

№ 56, барий Ba (лат. *Barium*, от греч. «барис» – тяжелый);

№ 88, радий Ra (лат. *Radium*, от лат. «*radius*» – луч, излучающий).

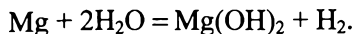
Таблица 19.4

Константы и распространенность *s*-элементов 2 группы

Константа	Элемент					
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомная масса	9,012	24,305	40,078	87,62	137,327	[226]
Валентные электроны	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Радиус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Радиус иона M^{2+} , нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
Энергия ионизации $M^0 \rightarrow M^{1+}$, эВ	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
$M^{+1} \rightarrow M^{2+}$, эВ	18,21	15,04	11,87	11,03	10,0	10,1
Содержание в земной коре, мас. %	$6 \cdot 10^{-4}$	2,1	3,6	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-10}$

В соответствии с электронным строением элементы 2 группы проявляют степень окисления (II) и только в исключительных случаях – степень окисления (I). В ряду *s*-элементов с увеличением атомного номера снижается энергия ионизации и усиливаются металлические признаки элементов. Оксиды Ca, Sr, Ba и Ra являются по свойствам промежуточными между оксидами щелочных М и «землями», т. е. оксидами многих *p*- и *d*-элементов. Поэтому оксидам Ca, Sr, Ba дали название «щелочные земли», а сами элементы Ca, Sr, Ba называли *щелочно-земельными металлами*. Все

они стоят в ряду напряжений перед водородом. Они разлагают воду, однако для Be и Mg при этом необходим нагрев вследствие образования на их поверхности защитного слоя гидроксида:



Щелочно-земельные металлы реагируют с водой энергичнее.

При горении этих металлов образуются нормальные оксиды МО. Пероксиды их менее устойчивы, чем у щелочных металлов. Для бериллия пероксид неизвестен, для Mg известны только гидроксопероксиды, CaO_2 неустойчив при высоком давлении, BaO_2 устойчив. С водой оксиды образуют нормальные гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_2$ основность их возрастает от Be к Ba. $\text{Be}(\text{OH})_2$ имеет амфотерный характер, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ близок к едким щелочам.

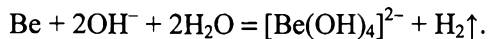
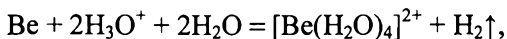
Все эти металлы образуют соединения с азотом. Начиная с кальция, они взаимодействуют с азотом в нормальных условиях.

Бериллий

Бериллий – рассеянный элемент. Его минералы встречаются редко. Важнейшим из них является берилл: $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, или $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Разновидности берилла употребляются как драгоценные камни: изумруд, аквамарин, эвклаз $\text{BeAl}(\text{OH})\text{SiO}_4$, гадолинит $\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, хризоберилл $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Al}_2[\text{BeO}_4]$ и ряд других.

Получают бериллий электролизом расплава смеси NaBeF_3 и $\text{Ba}(\text{BeF}_3)_2$ при температуре 1400°C . Бериллий осаждается на катоде.

Бериллий по свойствам близок к алюминию. Это металл серо-стального цвета, $t_{\text{пл}} = 1276^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2970^\circ\text{C}$, $\rho = 1,82 \text{ г/см}^3$. На воздухе бериллий покрывается оксидной пленкой, которая защищает его от дальнейшего окисления. При 1200°C Be сгорает на воздухе, в кислороде взаимодействует с серой, азотом. С галогенами взаимодействует при нормальной температуре или при небольшом нагревании. Be реагирует с кислотами и щелочами с выделением водорода, образуя катионные и анионные комплексы, т. е. проявляет амфотерные свойства:

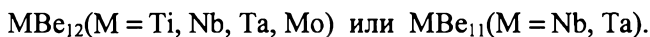


В концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 Be пассивируется.

Основная область применения бериллия – металлургия. Он придает сплавам коррозионную стойкость, прочность и твердость. Добавка бериллия к меди придает золотистый цвет и великолепный звук, бериллиевые бронзы идут на изготовление колоколов. Добавка Be к рессорной стали позволяет сохранять упругость даже при красном калении. Сплавы бериллия применяют в самолетостроении и в электротехнике. В атомных реакторах Be используют как замедлитель и отражатель нейтронов. Из него изготавливают детали рентгеновских трубок, «окна», через которые проходят рентгеновские лучи.

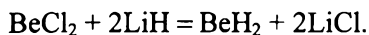
Металлоподобные соединения Be

Бериллий хорошо сплавляется со многими металлами, образуя интерметаллидные соединения (*бериллиды*) типа

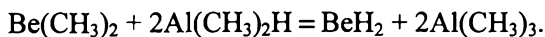
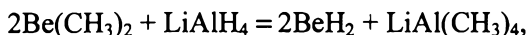


Бериллиды имеют высокую $t_{пл}$, окисляются на воздухе при 1200...1600 °С. Свойство образовывать бериллиды используют для повышения износостойкости стальных деталей.

Бериллий не взаимодействует с водородом, но обменной реакцией получают *гидрид* бериллия:



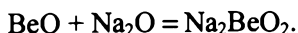
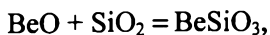
BeH_2 получен взаимодействием $Be(CH_3)_2$ с литийалюмогидридом $LiAlH_4$ или с диметилгидридом алюминия $Al(CH_3)_2H$:



Гидрид Be по физико-химическим свойствам похож на AlH_3 . При взаимодействии его с водой выделяется водород. BeH_2 – очень сильный восстановитель.

Соединения Be(II)

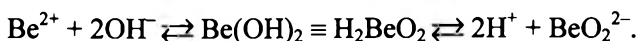
Большинство соединений Be(II) – кристаллические вещества белого цвета. Оксид BeO – амфотерное соединение. При сплавлении взаимодействует с кислотными и основными оксидами:



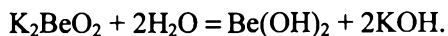
Получают BeO прокаливанием гидроксида, карбоната или сульфата бериллия. BeO взаимодействует с растворами кислот и щелочей, образуя катионные и анионные комплексы:



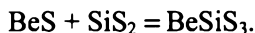
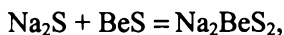
С водой BeO образует гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$, который обладает амфотерными свойствами и в воде диссоциирует по схеме:



Гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$ растворим в щелочах и кислотах. $\text{Be}(\text{OH})_2$ в едких щелочах образует бериллаты: K_2BeO_2 , Na_2BeO_2 и т.д. Бериллаты в воде гидролизуются:

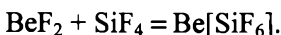
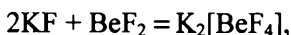


Сульфид BeS образуется при взаимодействии простых веществ при 1350 °C или при взаимодействии Be с H_2S . В горячей воде BeS гидролизуются. Он имеет амфотерную природу и сплавляется с кислотными и основными сульфидами:



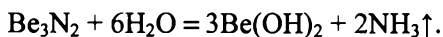
Из галогенидов изучены BeF_2 и BeCl_2 . Безводный BeF_2 получен нагреванием фторбериллата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$. Фторбериллаты по структуре аналогичны силикатам. Безводный BeCl_2 получают нагреванием металлического бериллия в токе хлора или HCl . Это белоснежные кристаллы, возгоняющиеся при нагревании. В воде он растворяется и дает сильно кислотную среду. Бромид BeBr_2 получают аналогично хлориду. Йодид BeI_2 получают нагреванием Be_2C в токе HI . При нагревании на воздухе он переходит в

BeO. BeI₂ с аммиаком образует BeI₂·3NH₃. Галогениды бериллия амфотерны. При нагревании они реагируют и с кислотными, и с основными галогенидами:



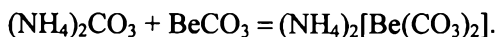
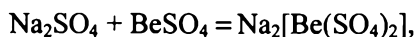
BeF₂ склонен к реакциям присоединения. При этом образуются комплексы M⁺[BeF₃] и M₂⁺[BeF₄].

Нитрид Be₃N₂ образуется при нагревании Be в атмосфере азота. Водой при нагревании разлагается:



Be₃N₂ амфотерен, он способен образовывать смешанные нитриды: BeSiN₂ (нитридосиликат бериллия) или LiBeN (нитридобериллат лития).

Соли кислородсодержащих кислот выделяются из растворов в виде кристаллогидратов. Для бериллия характерны двойные соли:



Нитрат Be(NO₃)₂ растворим в воде и в спирте. В технике его получают растворением Be в азотной кислоте. *Сульфат* бериллия с сульфатами щелочных М образует двойные соли. *Карбонат* BeCO₃ получают в присутствии избытка CO₂ взаимодействием солей Be с растворами карбонатов щелочных металлов. Без CO₂ образуется основная соль (BeOH)₂CO₃. При нагревании BeCO₃ отщепляет CO₂ и переходит в оксид. Карбонат Be с карбонатами щелочных металлов образует двойные соли M₂[Be(CO₃)₂].

Карбид Be₂C при взаимодействии с водой разлагается с выделением метана.

Магний

Магний по свойствам близок к цинку (табл. 19.5). Во всех соединениях Mg двухвалентен. Магний входит в состав природных карбонатов: доломита CaMg(CO₃)₂, магнезита MgCO₃, карналлита

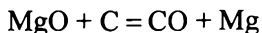
Таблица 19.5

Физические свойства магния

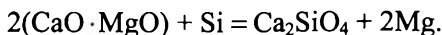
ρ , г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C	Электропроводность (Hg = 1)
1,733; 1,74	648,8	1107	21

KCl·MgCl₂·6H₂O. Много соединений Mg находятся в морской воде, в воде соленых озер. Распространены силикаты магния: оливин (Mg,Fe)₂[SiO₄], серпентин, асбест, тальк, морская пенка. Встречается минерал шпинель MgO·Al₂O₃. Промышленное значение имеет также мирабилит MgSO₄·6H₂O.

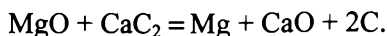
Mg получают карботермическим способом из оксида



или металлотермическим из прокаленного доломита:



Наиболее распространен электролиз карналлита (KCl·MgCl₂) в расплаве. За рубежом применяется метод восстановления магния из MgO карбидом кальция:



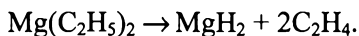
Магний – белый серебристый металл, кристаллическая решетка гексагональной структуры, на воздухе покрывается темной оксидной пленкой. При нагревании сгорает на воздухе, взаимодействует с галогенами, окисляется серой и азотом. Со многими металлами образует эвтектические смеси, твердые растворы и интерметаллиды. В ряду напряжений Mg стоит перед водородом. С холодной водой взаимодействует медленно, так как образующийся Mg(OH)₂ защищает металл от дальнейшего окисления. В кислотах Mg растворяется за исключением HF и H₃PO₄ – из-за образования на поверхности трудно растворимых солей. Со щелочами Mg не реагирует.

Магний – единственный элемент 2 группы, который широко применяют как металл в качестве основы легких и прочных сплавов. Магниевые сплавы используют как конструкционные материалы в самолето- и судостроении, в ракетостроении. Наиболее важные сплавы: магниевый (5...30 % Mg, остальное – Al), электрон

(3...10 % Al; 0,2...3 % Zn; остальное – Mg). Введение 0,5 % Mg в чугун позволяет получить «ковкий чугун». Использование магния для фотовспышек и фотосоставов основано на присутствии в его пламени излучений, к которым особенно чувствительна фотопленка.

Металлоподобные соединения Mg

С водородом Mg в обычных условиях не реагирует. Гидрид MgH_2 получен нагреванием порошка Mg в атмосфере H_2 под давлением. Чаще получают MgH_2 косвенным путем. Можно получить его термическим разложением диэтилмагния в высоком вакууме ($t = 174^\circ C$):



MgH_2 также получают взаимодействием магнийдилалкилов с литийалюмогидридом $LiAlH_4$:



В тонкоизмельченном состоянии MgH_2 самовоспламеняется на воздухе. В вакууме при температуре выше $280^\circ C$ MgH_2 отщепляет водород. В воде MgH_2 разлагается с выделением водорода. Известны также гидридоборат $Mg[BH_4]_2$ и гидридоалюминат $Mg[AlH_4]_2$ магния.

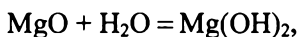
Соединения Mg(II)

Соединения магния (II) имеют основной характер. В водных растворах ионы Mg^{2+} находятся в виде гексааквакомплексов $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, которые образуют кристаллогидраты $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ и др. Безводные соли Mg(II) очень гигроскопичны, особенно ангидрон $Mg(ClO_4)_2$, который используют для осушки газов. Анионные комплексы для Mg(II) не характерны, но известны двойные соли: доломит – $MgCO_3 \cdot CaCO_3$; двойной нитрид $Li_3N \cdot Mg_3N_2$; карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$; шеенит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$.

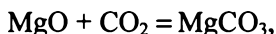
Оксид MgO («жженная магнезия») – тугоплавкое вещество ($t_{пл} = 2800^\circ C$). Его получают прокаливанием магнезита:



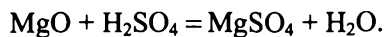
MgO образуется также при горении Mg, при прокаливании $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и других магниевых солей. При сильном прокаливании его можно получить из MgSO_4 . Мелкокристаллический MgO химически активен, обладает основными свойствами. Он взаимодействует с водой:



поглощает CO_2 :

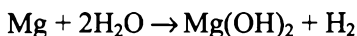


растворяется в кислотах:

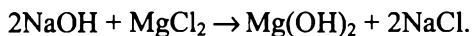


Жженую магнезию применяют в технике для изготовления магнезиальных цементов (ксилолит, фибролит и др.), как наполнитель резины (белая резина), в производстве огнеупоров.

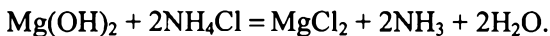
Гидроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$ получают взаимодействием магния с водой при нагревании:



или обменной реакцией между солями магния и щелочами:



В промышленности его чаще получают из морской воды или из воды соленых озер. В воде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ плохо растворяется, является основанием средней силы. Из растворов солей аммония вытесняет аммиак:

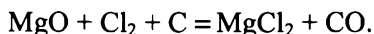


При слабо-красном калении он отщепляет воду и переходит в оксид.

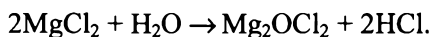
В природе $\text{Mg}(\text{OH})_2$ встречается в виде минерала брусита.

Известен *пероксид* магния MgO_2 , который получают действием H_2O_2 на MgO. Его применяют в медицине.

Из галогенидов магния дихлорид MgCl_2 получают из морской воды обезвоживанием $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или хлорированием MgO в присутствии угля:



Получают MgCl_2 также из карналлита после выделения KCl . MgCl_2 образует кристаллогидраты. Кристаллизационную воду из $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ полностью удалить нельзя, при нагревании начинает отщепляться HCl :



С хлоридами металлов и аммония он образует двойные соли: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гексагидрат MgCl_2 используют для получения магнезимального цемента и фибrolита (фибры). В медицине MgCl_2 используют как составную часть физиологического раствора и как легкое слабительное.

Фторид MgF_2 осаждается при взаимодействии иона F^- с растворами магниевых солей. В воде малорастворим. С фторидами щелочных металлов образует двойные соли типа $\text{MF} \cdot \text{MgF}_2$ или $2\text{MF} \cdot \text{MgF}_2$. Бромид MgBr_2 по свойствам близок к MgCl_2 . При кипячении раствора MgBr_2 с MgO образуется двойная соль $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Йодид MgI_2 – белый порошок, расплывается на воздухе. Применяется в медицине для лечения золотухи, ревматизма и сифилиса.

Нитрат $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ кристаллизуется в виде гексагидрата. При $89,1^\circ \text{C}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отщепляет воду, образуя тригидрат. Одновременно начинает отщепляться HNO_3 . При прокаливании превращается в MgO . С нитратами образует двойные соли: $\text{K}_2\text{Mg}(\text{NO}_3)_4$, $\text{CaMg}(\text{NO}_3)_2$.

Карбонат MgCO_3 встречается в природе в виде магнезита. MgCO_3 при кипячении с водой гидролизуется, образуя основные соли переменного состава типа $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Основной карбонат магния встречается в природе – минерал гидромагнезит $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Основные карбонаты отщепляют CO_2 при нагревании. MgCO_3 с карбонатами и гидрокарбонатами щелочных металлов образует двойные соли.

Сульфат MgSO_4 с водой образует кристаллогидраты, которые встречаются в природе в виде минералов: кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, рейхардит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и мирабилит $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

***Щелочно-земельные s-элементы:
кальций, стронций, барий и радий***

У всех этих элементов ($n-1$) d -орбиталь не заполнена (табл. 19.4, 19.6). Ca, Sr, Ba и Ra теряют валентные s -электроны и образуют ионы M^{2+} . В водной среде оксиды рассматриваемых элементов дают щелочную реакцию.

Ca, Sr и Ba входят в состав сложных силикатных пород, углекислых и сернокислых солей: кальцит – CaCO_3 ; ангидрит – CaSO_4 ; гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, стронцианит – SrCO_3 ; целестин – SrSO_4 , витерит – BaCO_3 ; тяжелый шпат (барит) BaSO_4 , флюорит CaF_2 и апатит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$. Источниками радия служат урановые руды. На 1000 кг урана приходится 0,3 г радия. Источником Ra могут служить некоторые буровые воды. Радий содержится в глубоководном иле на дне океанов.

Соединения Ca широко используют в производстве строительных материалов (цемент, гипс, алебастр, побелка), в химии, а металлический Ca – в металлургии для восстановления металлов из оксидов. Цемент – крупномасштабный продукт, для производства которого используются крупногабаритные обжиговые реакторы (рис. 19.4).

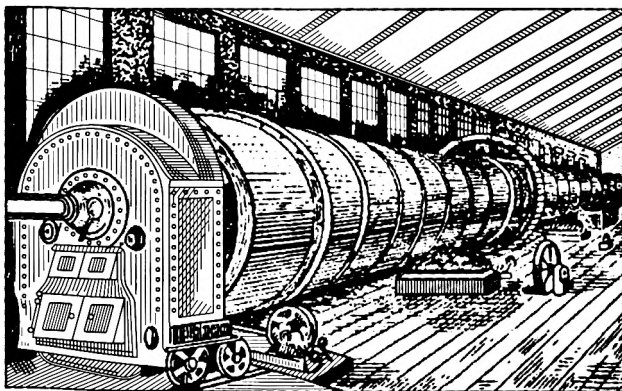


Рис. 19.4. Печь для обжига цемента

Таблица 19.6

Свойства щелочно-земельных элементов

Свойство	Элемент			
	Ca	Sr	Ba	Ra
Внешний вид	Серебр.- бел. α-кубич. β-гексагон. γ-кубич.	Серебр.- бел. α-кубич. β-гексагон. γ-кубич.	Серо-бел.	Серебр.- бел.
ρ , г/см ³	1,54; 1,55	2,54; 2,63	3,5; 3,76	5; 6
$t_{пл}$, °C	839	769	725	970
$t_{кип}$, °C	1487	1384	1640	1140
Электропроводимость (Hg = 1)	21	4	—	—

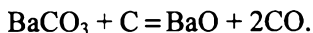
Летучие соединения Ca, Sr, Ba и Ra окрашивают пламя: Ca – в красно-оранжевый цвет, Sr и Ra – в карминово-красный, Ba – в желтовато-зеленый. Это используется в химическом анализе и в пиротехнике для получения цветных огней.

Ca и его аналоги на воздухе покрываются желтоватой пленкой оксидов, нитридов, пероксидов.

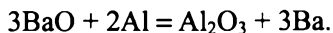
Кальций как металл почти не используется. Стронций в металлическом виде применяется при выплавке меди и бронзы, в электровакуумных трубках в качестве геттера для поглощения кислорода. Металлический стронций высокой чистоты используют как восстановитель при получении урана. Барий по свойствам ближе всех к щелочным металлам. Металлический барий почти не находит применения из-за высокой активности. В незначительных количествах его используют в составе сплавов для изготовления типографских шрифтов и шарикоподшипников, в вакуумной технике как геттер.

В свободном состоянии эти металлы могут быть получены электролизом их расплавленных солей. Так, Ca получают электролизом безводного CaCl_2 в графитовом электролизере. Металлический кальций восстанавливают из солей алюминием при 1100...1200 °C в вакууме. Можно получить кальций из карбида CaC_2 . При температуре 1750 °C в вакууме CaC_2 разлагается на кальций и графит.

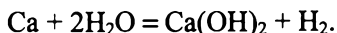
Металлический стронций получают алюмотермическим способом. Барий получают электролизом расплава смеси BaCl_2 и CaCl_2 . Получают его и алюмотермическим способом. Сначала витерит обжигают с углем:



Затем BaO восстанавливают алюминием в вакууме при 1250°C :



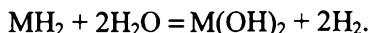
Ca , Sr и Ba взаимодействуют с активными неметаллами при нормальных условиях, с N_2 , H_2 , C , Si они реагируют при нагревании, активность возрастает в ряду $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$. При нагревании щелочно-земельных металлов с другими металлами образуются интерметаллидные соединения. В ряду напряжений Ca и его аналоги располагаются далеко впереди водорода. Они взаимодействуют с водой на холоду:



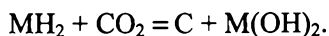
Во всех своих устойчивых соединениях щелочно-земельные металлы двухвалентны. Но они способны к проявлению степени окисления (I).

Металлоподобные соединения щелочно-земельных металлов

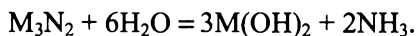
При нагревании щелочно-земельных металлов в токе водорода образуются гидриды MH_2 . При нагревании на воздухе MH_2 сгорают, образуя MO и H_2O . В атмосфере водорода CaH_2 плавится без разложения. С водой MH_2 бурно реагируют:



MH_2 реагируют с разбавленными кислотами и неметаллами. MH_2 – сильные восстановители. Они восстанавливают CO_2 до C :



С азотом щелочно-земельные металлы при нагревании образуют нитриды M_3N_2 . В ряду $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ взаимодействие облегчается. С водой M_3N_2 реагируют энергично:



Пернитриды M_3N_4 можно получить нагреванием амидов $M(NH_2)_2$ в вакууме. Пернитриды взаимодействуют с разбавленными кислотами, выделяя аммиак и свободный азот.

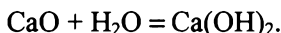
При прокаливании смеси щелочно-земельного M или его оксида с углем образуются *карбиды* MC_2 . В воде они разлагаются с выделением ацетилена. Известны *силициды* щелочно-земельных металлов: $CaSi$ и Ca_2Si , а также *бориды* MB_2 .

Соединения щелочно-земельных металлов (II)

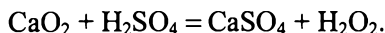
Оксиды получают термическим разложением карбонатов или нитратов:



Оксиды с водой образуют гидроксиды $M(OH)_2$. Оксид Ca (негашеная известь) широко используется в строительстве. При ее «гашении» водой образуется $Ca(OH)_2$ – гашеная известь:



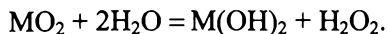
Наряду с нормальными оксидами щелочно-земельные металлы способны образовывать *пероксиды* MO_2 и *надпероксиды* $M(O_2)_2$. Пероксиды при обработке кислотами дают H_2O_2 :



Надпероксиды образуют еще и кислород:

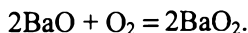


В воде оба типа соединений гидролизуются, их растворы имеют щелочной характер:

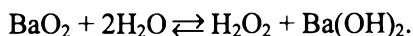


В ряду $Ca - Sr - Ba$ устойчивость пероксидных соединений возрастает. CaO_2 получают только из $CaO_2 \cdot 8H_2O$ путем обезвоживания. SrO_2 получают непосредственным действием кислорода на

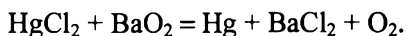
SrO при высоком давлении. BaO₂ получают простым продуванием воздуха над нагретым BaO при 600 °C:



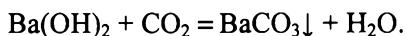
Практическое значение из них имеет *пероксид бария* BaO₂. Он применяется для получения пероксида водорода по обратимой реакции:



Пероксид бария используется в пиротехнике. Раствор пероксида бария окисляет Fe²⁺, но восстанавливает K₃[Fe(CN)₆] и соли тяжелых металлов:



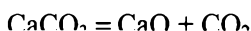
Гидроксиды M(OH)₂ – довольно сильные основания. В ряду Ca – Sr – Ba основной характер гидроксидов усиливается. Если при гашении CaO использовать не воду, а раствор NaOH, то получается натронная известь, имеющая состав: 93 % Ca(OH)₂; 5 % NaOH; 2% H₂O. Натронная известь применяется в лабораториях для поглощения CO₂. Раствор гидроксида Ba(OH)₂ – баритовая вода – препарат для качественного определения CO₂:



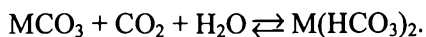
Карбонаты щелочно-земельных металлов в избытке CO₂ в присутствии влаги переходят в гидрокарбонаты MHCO₃. Кислоты разлагают их с выделением CO₂. При кипячении с раствором NH₄Cl карбонат кальция полностью разлагается:



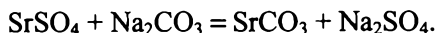
Природные соединения Ca широко используют в промышленности, особенно в строительстве. Природный мел CaCO₃ применяют для побелки, в оконной замазке. Мел – составная часть всех зубных паст. Мрамор используют как отделочный материал. Известняк применяют как строительный материал, а ракушечник – и как отделочный. Из известняка готовят известь по реакции



Сульфат SrSO_4 встречается в виде минерала целестина. С K_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ он образует труднорастворимые двойные соли. Для химии Ca, Sr и Ba важное значение имеют их гидрокарбонаты $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$. Получают их взаимодействием растворенного в воде CO_2 с нормальным карбонатом.



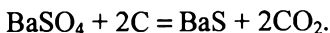
SrCO_3 встречается в природе в виде стронцианита. Запасы стронцианита невелики, поэтому SrCO_3 получают из целестина SrSO_4 сплавлением его с кальцинированной содой:



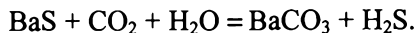
При прокаливании SrCO_3 труднее отдает CO_2 (не ниже 1100°C).

Из SrCO_3 получают SrO , который используют в эмалях. SrCO_3 применяют при изготовлении цветных телевизоров, для стекол, задерживающих рентгеновское излучение, магнитных материалов, для ЭВМ и мини-электромоторов.

BaCO_3 в технике получают в две стадии: сначала восстанавливают BaSO_4 углем:

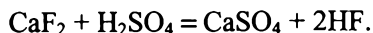


затем через водный раствор BaS пропускают CO_2 :



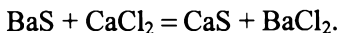
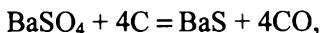
Карбонат бария трудно отщепляет CO_2 : давление CO_2 достигает 1 атм при 1400°C .

Из галогенидов щелочно-земельных металлов фториды почти нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах. CaF_2 получают нейтрализацией CaCO_3 плавиковой кислотой. CaF_2 с HF дает растворимую кислую соль $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Концентрированной серной кислотой CaF_2 разлагается:

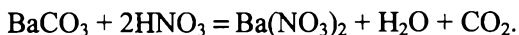


SrF_2 получают нейтрализацией карбоната или гидроксида плавиковой кислотой. CaCl_2 кристаллизуется из раствора в виде $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворение его в воде сопровождается поглощением теплоты, поэтому его используют в охлаждающих смесях. В смеси со снегом (1,44 : 1) получают охлаждение до $-54,9^\circ\text{C}$. В технике

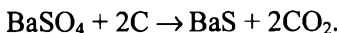
CaCl_2 является побочным продуктом содового производства. SrCl_2 получают растворением карбоната в соляной кислоте, BaCl_2 – из виверита BaCO_3 или барита BaSO_4 :



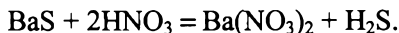
Практическое значение имеют *нитраты* щелочно-земельных металлов. Они растворимы в воде, при нагревании переходят в оксиды. Нитрат бария может образовывать двойные соли, например $\text{K}_2\text{Ba}[\text{NO}_3]_4$. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – «норвежская селитра» – образуется при гниении органических соединений в присутствии извести. Нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ получают действием азотной кислоты на карбонат стронция (стронцианит). Применяют нитрат стронция в пиротехнике для получения красных огней. Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (баритовая селитра) образуется при растворении виверита в азотной кислоте:



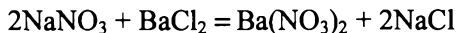
Можно получать его из барита BaSO_4 . Для этого барит восстанавливают углем:



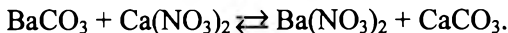
Затем BaS растворяют в азотной кислоте:



Можно получать $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ из NaNO_3 обменной реакцией



или обменной реакцией между карбонатом бария и нитратом кальция («конверсионная бариевая селитра»):



Из нитрата бария получают чистые BaO и $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Его применяют в пиротехнике для получения зеленых огней.

Сульфаты щелочно-земельных металлов, за исключением BaSO_4 , образуют двойные соли с сульфатами щелочных металлов типа $\text{M}_2\text{M}^{2+}(\text{SO}_4)_2$. Сульфат кальция распространен в природе в виде гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и в безводном состоянии в виде ангидрита. С сульфатами щелочных металлов CaSO_4 образует труднорастворимые соли: глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ и сингенит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Сульфиды Ca и Ba – твердые белые вещества, довольно трудно растворимые в воде. В растворах сульфиды гидролизуются:



Гидросульфиды $\text{M}(\text{HS})_2$ устойчивы. Гидросульфид $\text{Ca}(\text{HS})_2$ в смеси с глицерином используют для временного удаления волос. В промышленности сульфиды Ca, Sr, Ba получают переработкой природных сульфатов:



Известны полисульфиды Ca, Sr, Ba общего состава MS_x . Их устойчивость повышается в ряду Ca – Sr – Ba. Полисульфиды Ca в безводном состоянии вообще не существуют. Для бария известны BaS_2 , BaS_3 .

Соединения щелочно-земельных металлов (I)

Известны галогенпроизводные одновалентных катионов: CaCl , CaI , CaF , BaCl . Галогениды одновалентного кальция образуются при нагревании до высоких температур CaCl_2 с металлическим кальцием:



При воздействии влаги идет бурная реакция распада:



BaCl получается на катоде при электролизе расплавленного BaCl_2 . Моногалогениды CaF , CaCl и CaI неустойчивы. Возможно, они являются растворами металлов в галогенидах. Так, например, установлено, что Ba_2O является раствором металлического бария в BaO .

Задачи для самостоятельного решения

19.1. Рассчитайте массу (г) алюминия, вступившего в реакцию с серной кислотой (разбавленной), если выделилось 10,24 л газа.

19.2. Определите массу (г) осадка, образующегося при взаимодействии 0,2 л 0,25 М водного раствора йодида калия с 0,2 л 0,25 М водного раствора перманганата калия.

19.3. Рассчитайте массу (г) смеси нитрида магния и хлорида аммония, если при ее нагревании выделилось 32 л аммиака.

19.4. При растворении эквимольной смеси магния и цинка в водном растворе гидроксида натрия образовалось 4,48 л газа. Рассчитайте массу (г) исходной смеси металлов.

Глава 20

f-ЭЛЕМЕНТЫ

К f -элементам относят 2 семейства: 14 лантаноидов и 14 актиноидов. По длиннопериодному варианту ПСЭМ элементы лютеций (№ 71) и лоуренсий (№ 103) входят в 3 группу d -элементов, а семейства лантаноидов и актиноидов включают в себя элементы лантан (№57) и актиний № (89) (см. гл. 2, § 2.2). По короткопериодному варианту ПСЭМ в 3 группу d -элементов входят как самостоятельные элементы лантан и актиний, а лютеций и лоуренсий включаются в семейства лантаноидов и актиноидов соответственно. В обоих случаях оба семейства f -элементов расположены между 2 и 3 группами ПСЭМ. Здесь мы рассматриваем свойства лантана и актиния как f -элементов вместе с лантаноидами и актиноидами, лютеций и лоуренсий в этом случае отнесены к d -элементам 3 группы.

У лантаноидов и актиноидов электроны заполняют третий снаружи ($n - 2$) f -подуровень. Количество электронов внешнего ns -подуровня у них одинаково: ns^2 . Что касается предвнешнего ($n - 1$) d -подуровня, то при большой энергетической близости $4f$ - и $5d$ -состояний для лантаноидов состояние $4f$ оказывается все же более энергетически выгодным, и в их атомах $4f$ -электрон переходит на $5d$ -подуровень (кроме Gd). То же относится и к актиноидам. Поскольку в электронной структуре лантаноидов и актиноидов различие проявляется только в третьем снаружи подуровне, то отличия в их химических свойствах очень незначительны. Поэтому отделить друг от друга ланта-

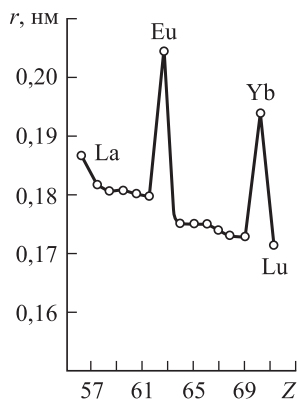


Рис. 20.1. Зависимость атомных радиусов (r) лантаноидов от их атомного номера (Z)

ноиды, как и отделить друг от друга актиноиды химическим путем очень трудно. Лантаноиды по химическим свойствам близки к d -элементам 3 группы: скандию и иттрию. Поэтому лантаноиды иногда объединяют вместе с этими d -элементами в семейство *редкоземельных* элементов (РЗЭ). Следует отметить, что на границе «ранних» и «поздних» $4f$ -элементов наблюдается резкое увеличение атомных радиусов: $\text{Eu}(4f^7)$ и $\text{Yb}(4f^{14})$ (рис. 20.1).

После открытия лантаноидов возник вопрос об их месте в ПСЭМ. Сподвижник Менделеева Б. Броунер (Чехия) предложил поместить их в одной клетке ПСЭМ с лантаном (№ 57). Разработка Бором модели атома подтвердила правильность такого размещения f -элементов.

Из актиноидов в природе встречаются только уран, торий и протактиний. Остальные актиноиды получены искусственным путем.

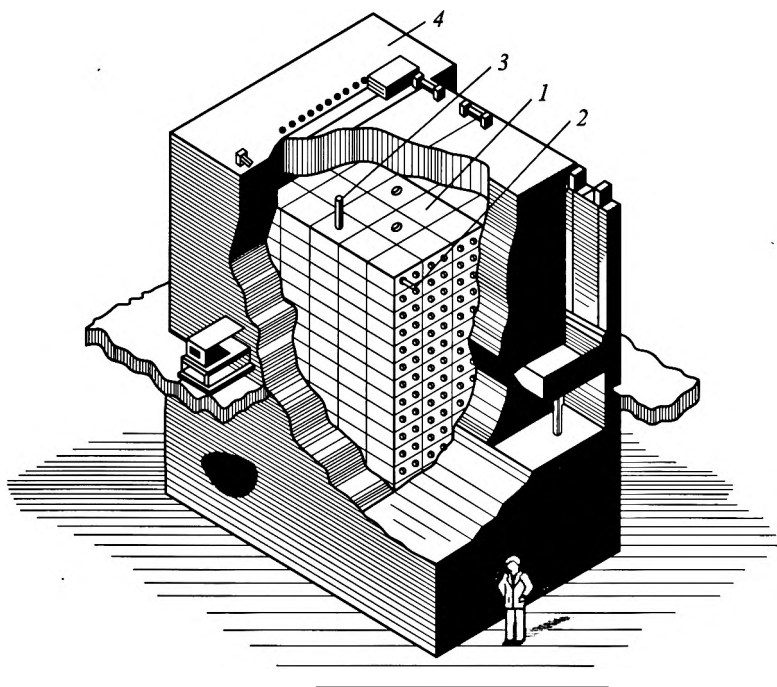


Рис. 20.2. Ядерный реактор:

1 – графитовая обкладка; 2 – урановые стержни; 3 – кадмиевый стержень для регулирования; 4 – бетонная площадка

В последние годы в земной коре обнаружены следы других актиноидов, но это, по-видимому, результат работы атомных реакторов и испытаний атомных и термоядерных бомб. Открытие большинства актиноидов сделано в лаборатории Г. Сиборга (США). По аналогии с лантаноидами Сиборг предложил разместить все актиноиды в одной клетке ПСЭМ вместе с актинием (№ 89). Актиниоды являются важным сырьевым арсеналом ядерной энергетики. Их использование в ядерных реакторах (рис. 20.2) вносит существенный вклад в энергетику индустриально развитых стран.

У актиноидов электронами заполняется третий снаружи $5f$ -подуровень, и их химические свойства очень близки друг к другу, как у лантаноидов. Все актиноиды радиоактивны. Химические свойства изучены только для первых семи актиноидов, у которых период полураспада достаточно велик. Свойства остальных актиноидов с короткими периодами полураспада изучены, в основном, по поведению ионов в растворах.

20.1. Лантаноиды ($4f$ -элементы)

В 6 периоде между 2 и 3 группами расположено семейство лантаноидов, состоящее из 14 родственных f -элементов: № 57 лантан, № 58 церий Ce, № 59 празеодим Pr, № 60 неодим Nd, № 61 прометий Pm, № 62 самарий Sm, № 63 европий Eu, № 64 гадолиний Gd, № 65 тербий Tb, № 66 диспрозий Dy, № 67 гольмий Ho, № 68 эрбий Er, № 69 тулий Tm, № 70 иттербий Yb.

В 6 периоде, начиная с лантана, заполняется предвнешний $5d$ -подуровень, но с № 58 (Ce) электроны начинают заполнять третий снаружи подуровень $4f$. Поэтому химические свойства f -элементов оказываются еще более близкими, чем для d -элементов. Два внешних слоя в атомах почти всех лантаноидов заполнены одинаково. Идет достройка 3-го снаружи подуровня с 18 электронов (La) до 32 (Yb). Только у гадолиния вместо $4f$ -орбитали заполняется $5d$ -орбиталь. У ранних $4f$ -элементов от церия до гадолиния включительно $4f$ -орбитали заполняются по одному электрону. У поздних $4f$ -элементов заполнение $4f$ -орбитали происходит по второму электрону.

Лантаноиды во многом похожи на d -элементы 3 группы – скандий и его аналоги. Поскольку у лантаноидов валентные электроны $5d^1 6s^2$, то устойчивая степень окисления у них (III). Однако элементы, примыкающие к лантану ($4f^0$), гадолинию ($4f^7$) и ит-

тербий ($4f^{14}$), имеют переменные степени окисления. Так, церий ($4f^1 5d^1 6s^2$) может иметь степень окисления (III) и (IV). Это связано с переходом двух $4f$ -электронов на $5d$ -орбиталь. По этой же причине празеодим ($4f^3 6s^2$) может, кроме (III), иметь степень окисления (IV). Европий, имеющий электроны ($4f^7 6s^2$), может проявлять степень окисления (II). Аналогичное явление имеет место и у поздних $4f$ -элементов: тербий ($4f^9 6s^2$) и диспрозий ($4f^{10} 6s^2$) могут проявлять степень окисления (IV), иттербий и тулий (II). Эти различия невелики, но имеют важное значение для разделения элементов.

По распространенности в земной коре лантаноиды не уступают йоду, сурьме, меди. Но они очень рассеяны и относятся к РЗЭ (табл. 20.1, 20.2). Встречаются они более чем в 250 минералах. Промышленное значение имеют лантаноидсодержащие минералы: монацит – ЭРО_4 , бастензит – ЭFCO_3 , лопарит – $(\text{Ti, Nb, Ta})_2(\text{NaCaЭ})_2\text{O}_6$. Прометий в природе практически не встречается. Он обнаружен в продуктах распада урана в ядерных реакторах.

В виде смеси металлов лантаноиды получают из смеси «редких земель» (оксидов) цериевой группы. «Смешанный металл» содержит до 50 % Се, 40 % La, остальное – другие редкоземельные ме-

Таблица 20.1

Физические свойства ранних $4f$ -элементов

Свойство	Элемент							
	La	Се	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
ρ , г/см ³	6,12	6,77	6,77	7,01	–	7,54	5,24	7,89
$t_{\text{пл}}$, °C	920	798	931	1021	1168	1077	822	1311
$t_{\text{кип}}$, °C	3454	3426	3612	3068	2460	1791	3250	3260

Таблица 20.2

Физические свойства поздних $4f$ -элементов

Свойство	Элемент					
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
ρ , г/см ³	8,25	8,56	8,78	9,06	9,32	6,95
$t_{\text{пл}}$, °C	1356	1409	1470	1529	1545	812
$t_{\text{кип}}$, °C	3123	2562	2695	2863	1720	1193

таллы. Он пирофорен, в порошкообразном состоянии самовоспламеняется на воздухе. Его используют для изготовления «кремней» зажигалок. Для технического получения лантаноидов исходным материалом служит монацитовый песок. В обогащенном виде он содержит до 5 % Th_2O_3 , 40 % цериевых земель и 3...4 % иттриевых земель.

Химически все лантаноиды очень активны и уступают лишь щелочным и щелочно-земельным элементам. На воздухе лантаноиды покрываются защитным поверхностным слоем оксида, во влажном воздухе превращаются в гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_3$. При нагревании на воздухе (200...400 °C) они сгорают с образованием смеси оксидов и нитридов. Лантаноиды взаимодействуют с галогенами, а при нагревании – с азотом, серой, углеродом, кремнием, фосфором, водородом. С большинством металлов они дают сплавы, часто – интерметаллиды. В ряду напряжений лантаноиды располагаются далеко впереди водорода. Они реагируют с водой с выделением водорода. Еще более активно они взаимодействуют с кислотами. В HF и H_3PO_4 они устойчивы, так как покрываются прочными защитными пленками нерастворимых солей. Со щелочами не реагируют.

Соединения $\text{M}(\text{II})$

Такие соединения наиболее характерны для европия. Оксиды MO и гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_2$ имеют основной характер. Производные лантаноидов (II) являются сильными восстановителями. Для Eu более характерна степень окисления (II), чем (III). По химическим свойствам европий очень похож на стронций.

Все лантаноиды кроме европия и иттербия образуют гидриды MH_2 .

Соединения $\text{M}(\text{III})$

Такое состояние для лантаноидов наиболее характерно. Известны бинарные соединения и соли: M_2O_3 , MG_3 , M_2S_3 , MN , MH_3 и др.

Оксиды имеют $t_{\text{пл}} \sim 2000$ °C. Все они основного характера, с водой реагируют, образуя гидроксиды. M_2O_3 хорошо растворяются в HCl и HNO_3 , но после прокаливании теряют химическую активность. С растворами щелочей M_2O_3 не реагируют, но извест-

ны кристаллические соединения типа LiMO_2 , NaMO_2 – это свидетельствует о некоторой амфотерности их свойств.

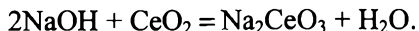
Гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_3$ получают обменными реакциями. В ряду $\text{La} - \text{Yb}$ несколько ослабляется основной характер гидроксидов и усиливаются признаки амфотерности. $\text{La}(\text{OH})_3$ со щелочами не взаимодействует, так как это довольно сильное основание. $\text{La}(\text{OH})_3$ поглощает CO_2 из воздуха, образуя $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$, и вытесняет аммиак из солей аммония.

Из солей лантаноидов (III) изучены *галогениды, нитраты, сульфаты, карбонаты, фосфаты*. Известны *бориды* MB_6 . Лантан, европий и иттербий образуют MH_3 из-за особенностей $4f^7$ - и $4f^{14}$ -конфигураций. Гидриды MH_3 химически очень активные соединения, энергично взаимодействуют с водой, кислородом, галогенами.

Соединения M(IV)

Степень окисления (IV) характерна для церия, но может проявляться и у других лантаноидов. В целом соединения M(IV) менее устойчивы, чем соединения M(III). Известен CeO_2 – он образуется при взаимодействии простых веществ или при термическом разложении соединений Ce(III). Химически инертен. Гидроксид $\text{Ce}(\text{OH})_4$ получается по обменной реакции из солей в виде студенистого осадка $\text{CeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Он проявляет амфотерные признаки. При растворении $\text{CeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислотах образуются катионные аквакомплексы $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$.

Большинство солей церия (IV) неустойчивы и в воде сильно гидролизуются. Более устойчивы двойные соли Ce(IV) – например, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При сплавлении $\text{CeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со щелочью образуются оксоцераты (IV):



Соединения других лантаноидов (IV) малостойки. Их получают действием фторидов благородных газов на соединения M(III).

20.2. Actinoids (5f-elements)

В 7 периоде между 2 и 3 группами расположены 14 родственных 5f-элементов: № 89 актиний Ac, № 90 торий Th, № 91 протак-

тиний Pa, № 92 уран U, № 93 нептуний Np, № 94 плутоний Pu, № 95 америций Am, № 96 кюрий Cm, № 97 берклий Bk, № 98 калифорний Cf, № 99 эйнштейний Es, № 100 фермий Fm, № 101 менделевий Md, № 102 нобелий No.

У них заполняется третий снаружи подуровень, как у лантаноидов. Электронное строение актиноидов до сих пор вызывает споры. Г. Сиборг по аналогии с лантаноидами поместил все актиноиды в одну клетку с актинием (№№ 89–103). Однако наличие у актиноидов валентностей много выше 3 ставит под сомнение такое положение актиноидов в ПСЭМ. По Сиборгу заполнение *5f*-подуровня начинается сразу с тория (№ 90), а по Доусону до Np (№ 93) идет заполнение *6d*-орбиталей и только с Pu (№ 94) происходит заполнение *5f*-подуровня сразу пятью электронами.

В земной коре содержатся только три актиноида – уран, торий и протактиний. Остальные актиноиды получены искусственно. Из природных минералов известны торит ThSiO_4 и уранинит $\text{U}_3\text{O}_8(\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$ – «смоляная обманка»). Промышленной рудой для получения тория служит «монацитовый песок» – до 25 % Th – смесь фосфатов лантаноидов, фосфата лантана и иттрия с примесью ThO_2 , ZrO_2 , SiO_2 и др. Для добычи урана используют уранинит и карнотит: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Содержание протактиния в земной коре – $8 \cdot 10^{-12}$ %. Он входит в состав урановых руд, но в соотношении 0,3 г Pa на 1 т U. В этих рудах содержится также Pu (10^{-9} %) и Np (10^{-15} %). Основной промышленный способ получения тория и урана – электролиз их смешанных или двойных фторидов KMF_5 в расплавах смеси $\text{KCl} + \text{NaCl}$ или $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$. Кроме того, их можно получить термическим разложением смеси MCl_4 с NaNH_2 или CaH_2 . Металлический протактиний получен разложением PaCl_5 на вольфрамовой проволоке в вакууме при высокой температуре. Исследование химии трансурановых элементов проведено на микрограммах веществ (определение плотности Np проведено на 40 мкг этого вещества).

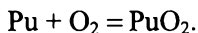
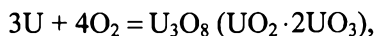
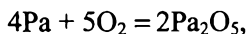
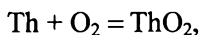
По аналогии с лантаноидами семейство актиноидов делится на два подсемейства: «ранние» *5f*-элементы, от Ac до Cm, у которых заполнение *5f*-орбиталей идет по одному электрону от $5f^0$ до $5f^7$, и «поздние» *5f*-элементы, от Bk до No, у которых *5f*-орбитали заполняются по второму электрону от $5f^8$ до $5f^{14}$. В ряду актиноидов

дов наблюдается сначала повышение высшей степени окисления, а затем ее понижение:

Ac(III), Th(IV), Pa(V), U(VI), Np(VII), Pu(VII), Am(VII),

Cm(IV), Bk(IV), Cf(III), Es(III), Fm(III), Md(III), No(III).

Актиноиды химически активны. На воздухе они постепенно окисляются с образованием оксидов и нитридов. При сгорании в кислороде образуются оксиды с наиболее устойчивой степенью окисления:



В ряду напряжений актиноиды стоят далеко впереди водорода, окисляются водой и особенно кислотами. Со щелочами в обычных условиях не реагируют.

Соединения M(III)

Для Th, Pa, U эта степень окисления не характерна. Соединения Np(III) устойчивы. Для Pu(III) известно много соединений. Для Am(III) соединения наиболее устойчивы. Cm и Cf существуют только в состоянии Э(III).

Гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_3$, как и гидроксиды лантаноидов (III) мало растворимы в воде и проявляют отчетливо выраженные основные свойства. Они взаимодействуют с кислотами.

Для многих актиноидов известны их нитраты, сульфаты, фосфаты. Соединения Th(III), Pa(III), U(III) и Np(III) – сильные восстановители. Соединения Pu(III) менее сильные восстановители, но и они в воде окисляются кислородом воздуха.

Соединения M(IV)

Эти соединения наиболее типичны для тория, Pu и Np. Известны соединения (IV) для Pa, U, Am, Cm, например, оксиды: ThO_2 ,

PaO_2 , UO_2 , NpO_2 , AmO_2 . Оксиды не растворимы в воде и разбавленных кислотах. Со щелочами не взаимодействуют даже при сплавлении.

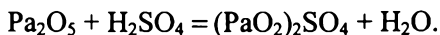
Гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_4$ – слабые основания. Из солей хорошо растворимы в воде нитраты, хуже – сульфаты. Плохо растворимы фосфаты, карбонаты, йодаты. В воде соли (растворимые) сильно гидролизуются.

Из галогенидов для всех актиноидов известны фториды MF_4 – тугоплавкие, труднорастворимые в воде. Из MCl_4 изучены: ThCl_4 , PaCl_4 , UCl_4 , NpCl_4 и тетрабромиды: ThBr_4 , UBr_4 , NpBr_4 , то же и для Ml_4 . Производные $\text{Am}(\text{IV})$ и $\text{Cm}(\text{IV})$ – сильные окислители: они окисляют концентрированную HCl :

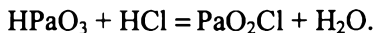


Соединения $\text{M}(\text{V})$

Такие соединения известны для Pa и Np , реже для Pu и Am . Pa_2O_5 хорошо растворяется в горячей H_2SO_4 , образуя сульфат проактинила:



Гидроксид протактиния (V) – слабое основание типа $\text{PaO}_2(\text{OH})$, но проявляет кислотные свойства (HPaO_3). При взаимодействии с кислотами образует катион – протактинил PaO_2^+ :

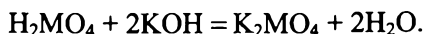


Гидроксид при сплавлении со щелочами образует очень неустойчивые протактинаты типа NaPaO_3 .

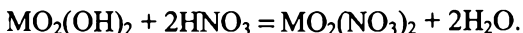
Соединения $\text{M}(\text{VI})$

Степень окисления (VI) характерна для U ; может проявляться у Np , Pu , иногда у Am и Cm . Известны группировки уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$, плутонила $(\text{PuO}_2)^{2+}$, нептунила $(\text{NpO}_2)^{2+}$. Эти группировки входят как в анионные, так и в катионные комплексы.

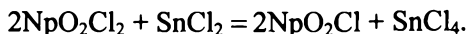
Гидроксиды можно рассматривать как основания типа $\text{MO}_2(\text{OH})_2$. Однако при сплавлении со щелочами они проявляют кислотные свойства, образуя, например, актинаты:



Актинаты мало стойки и разрушаются водой. Более заметно гидроксиды M(VI) проявляют основные свойства, образуя соли актинилов (MO_2)²⁺:

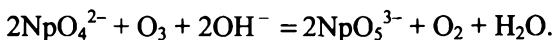


Производные Np(VI), Pu(VI), Am(VI) – сильные окислители:



Соединения M(VII)

При действии сильных окислителей (O_3 , ClO^- , BrO^-) на щелочные растворы оксонептуатов и оксоплутонатов (VI) можно получить соединения M(VII):



Из этих растворов можно выделить оксоактинаты (VII): $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}_3(\text{PuO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{NpO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Известен гидроксид нептунилы (VII): $\text{NpO}_2(\text{OH})_3$ – он обладает амфотерными свойствами, растворяется в щелочах и в кислотах. Производные Np(VII), Pu(VII) и Am(VII) – сильные окислители.

Соединения M(VIII)

В 1967 г. сотрудники ИФХ АН СССР открыли существование соединений Np(VIII) и Pu(VIII). Такие соединения образуются при действии сильных окислителей (озона, персульфат-ионов и др.) в щелочных средах на соединения M(VII).

Глава 21

***d*-ЭЛЕМЕНТЫ 3–12 ГРУПП**

В длиннопериодном варианте ПСЭМ, начиная с 4 периода, в 3–12 группах расположены *d*-элементы. У них идет заполнение электронами предвнешнего $(n-1)$ *d*-подуровня. В зависимости от количества $(n-1)$ *d*-электронов *d*-элементы делят на три типа. К первому относятся *d*-элементы 3–7 групп. У них электроны последовательно заполняют по одному каждую из пяти $(n-1)$ *d*-орбиталей. Их называют *ранними d*-элементами. Ко второму типу *d*-элементов относят элементы 8–10 групп, т. е. элементы семейств железа и платины, у которых идет дальнейшее заполнение $(n-1)$ *d*-орбиталей. Их называют *поздними d*-элементами. К третьему типу *d*-элементов относят элементы 11–12 групп, у которых $(n-1)$ *d*-орбитали заполнены полностью, и степени окисления определяют-ся в основном внешними *s*-электронами.

Общими свойствами *d*-элементов являются сравнительно низкие значения первой энергии ионизации, которые немонотонно возрастают от 3 группы к 12. В каждой группе первая энергия ионизации немонотонно убывает сверху вниз. Радиусы атомов *d*-элементов в каждом периоде увеличиваются от 3 к 12 группе более плавно, чем для *s*- и *p*-элементов, а в каждой группе они возрастают от 4 к 5 периоду, в 5 и 6 периодах они практически одинаковы.

Все *d*-элементы являются металлами. Большинство из них проявляет переменные степени окисления. Для большинства из них характерна степень окисления (II). Максимальная степень окисления в периоде увеличивается от 3 группы к 8, затем уменьшается. Так, для скандия максимальная степень окисления – (III), для железа – (VIII), для цинка – (II). Для каждой группы устойчивость соединений с высокими степенями окисления увеличивается.

Поскольку большинство *d*-элементов склонно проявлять несколько степеней окисления, то для них характерны окислительно-восстановительные реакции, а их соединения существенно отличаются по кислотно-основным свойствам. *d*-элементы 3 группы по ряду свойств напоминают щелочно-земельные металлы 2 группы, а элементы 12 группы имеют ряд общих свойств с *p*-элементами 13 группы. Для большинства *d*-элементов характерна склонность к образованию комплексных соединений.

21.1. Ранние *d*-элементы 3–7 групп

d-элементы 3 группы

В 3 группу входят четыре *d*-элемента:

№ 21, скандий Sc (лат. *Scandium* – в честь Скандинавии);

№ 39, иттрий Y (лат. *Yttrium* – от шведского селения Йттербю);

№ 71, лютеций Lu (лат. *Lutecium* – от Лютеции, древнего названия Парижа);

№ 103, лоуренсий Lr (лат. *Lourensium* – в честь физика Лоуренса).

Основные свойства *d*-элементов третьей группы представлены в табл. 21.1.

Таблица 21.1

Константы и распространенность *d*-элементов 3 группы

Константа	Элемент		
	Sc	Y	Lu
Атомная масса	44,956	88,905	174,967
Валентные электроны	$3d'4s^2$	$4d'5s^2$	$5d'6s^2$
Радиус атома, нм	0,164	0,181	0,174
Радиус иона M^{3+} , нм	0,083	0,097	0,100
Энергия ионизации $M^0 \rightarrow M^+$, эВ	6,562	6,22	5,43
Содержание в земной коре, мас. %	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Sc, Y и Lu – очень рассеяны и отдельных минералов не образуют. Выделить их в чистом виде трудно. Физические свойства соответствующих простых веществ представлены в табл. 21.2.

Таблица 21.2

Физические свойства *d*-элементов 3 группы

Свойство	Элемент		
	Sc	Y	Lu
Внешний вид	Серебр., α – гексагон., β – кубич.	Серо-черн., гексагон.	Серебр.-сер., блестящий гексагон.
ρ , г/см ³	Гексагон. – 2,985, кубич. – 3,01; 3,1	4,34; 4,47	9,849
$t_{пл}$, °C	1541	1552	1663
$t_{кип}$, °C	2831	3337	3302

Эти элементы по химической активности уступают только щелочным и щелочно-земельным металлам. Они склонны образовывать соединения, в которых являются катионами. Это свойство усиливается от скандия к лютецию. Как *d*-элементы они обладают чисто металлическим характером, образуют твердые, труднолетучие и труднорастворимые оксиды с выраженным основным характером. Оксиды скандия, иттрия, лютеция и лантаноидов называют *редкими землями*, так как в природе они встречаются очень редко. В обычных соединениях элементы подгруппы скандия имеют степень окисления III. Энергия отрыва четвертого электрона с $(n-1)$ *d*-орбитали больше, чем сумма энергий отрыва первых трех электронов. Электроположительный характер более заметно выражен у скандия, который образует с водородом солеобразный гидрид. Карбиды элементов 3 группы ближе к карбидам щелочно-земельных металлов, так как имеют формулу MC_2 .

Скандий, итрий и особенно лютеций изучены недостаточно ввиду трудности их выделения. Скандий на воздухе с поверхности покрывается защитным слоем оксида. Во влажном воздухе превращается в гидроксид $Sc(OH)_3$, в расплаве с алюминием образует $ScAl_4$, сплавляется с платиной. При нагревании скандия в струе азота или аммиака образуется нитрид ScN , который взаи-

модействует с водой, выделяя NH_3 . При горении на воздухе скандий наряду с Sc_2O_3 также образует нитрид. С водородом взаимодействует, при 240°C образуется ScH_3 . Иттрий не окисляется в сухом воздухе, медленно реагирует с водой. С трудом растворяется в концентрированной H_2SO_4 , в разбавленных кислотах – легко. На воздухе воспламеняется при 470°C , в токе хлора – при 200°C .

В ряду $\text{Sc} - \text{Y} - \text{Lu}$ химическая активность возрастает. При нагревании они реагируют с неметаллами, а при сплавлении – с металлами. В ряду напряжений они находятся далеко впереди водорода.

Соединения M(III)

Оксиды M_2O_3 – тугоплавкие белые кристаллические соединения. При взаимодействии их с водой бурно выделяется теплота.

Для гидроксидов в ряду $\text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{Y}(\text{OH})_3 - \text{Lu}(\text{OH})_3$ усиливаются основные признаки и возрастает растворимость в воде. $\text{Sc}(\text{OH})_3$ проявляет признаки амфотерности – растворяется в концентрированных щелочах. $\text{Lu}(\text{OH})_3$ со щелочами не взаимодействует, т. е. это довольно сильное основание. $\text{Lu}(\text{OH})_3$ поглощает из воздуха CO_2 и вытесняет аммиак из солей аммония. $\text{Y}(\text{OH})_3$ обладает основными свойствами в меньшей степени. Еще слабее проявляются основные свойства у $\text{Sc}(\text{OH})_3$. При нагревании $\text{M}(\text{OH})_3$ переходят в основные метагидроксиды $\text{MO}(\text{OH})$, затем образуются M_2O_3 . В кислотах гидроксиды растворяются, образуя соответствующие соли. При нагревании $\text{Sc}(\text{OH})_3$ или Sc_2O_3 со щелочами или основными оксидами образуются оксоскандаты типа M^+ScO_2 , а в растворах образуются гидроксоскандаты:



При осаждении солей Y или Lu в присутствии H_2O_2 образуются осадки пероксидных соединений типа $\text{Lu}(\text{OOH})(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Разбавленная H_2SO_4 вытесняет из этого соединения H_2O_2 . Аналогичное соединение образует иттрий.

В ряду галогенидов $\text{ScF}_3 - \text{YF}_3 - \text{LuF}_3$ усиливаются основные свойства. Фториды Sc, Y, Lu выпадают в осадок при действии

плавиковой кислоты на растворы солей. Со щелочными металлами ScF_3 образует соединения $\text{M}_3[\text{ScF}_6]$. Кроме фторскандатов получены соединения $\text{M}_2[\text{ScF}_5]$ и $\text{M}[\text{ScF}_4]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$.

Хлориды Sc, Y и Lu получают нагреванием оксида с углем в токе хлора. На воздухе они расплываются, в воде растворяются. При нагревании отщепляют часть HCl с образованием оксохлоридов (ScOCl), не растворимых в воде и устойчивых к кислотам и щелочам. Хлориды не склонны к образованию комплексов. Бромиды похожи на хлориды. Йодиды мало изучены.

Нитраты Sc, Y и Lu кристаллизуются в виде кристаллогидратов ($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), все они гигроскопичны. $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ с нитратами щелочных металлов образует двойные соли $\text{M}_2[\text{Lu}(\text{NO}_3)_5]$. *Сульфаты* устойчивы в растворах. При нагревании отщепляется вода, а затем SO_3 . Прочность связи с SO_3 возрастает в ряду Sc – Y – Lu. $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ можно перевести в Sc_2O_3 , а $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$ – очень трудно.

Карбонаты получают действием соды на растворы солей Sc, Y, Lu. При избытке соды образуются комплексы $\text{Na}[\text{M}(\text{CO}_3)_2]$. При нагревании карбонаты отщепляют CO_2 , температура разложения повышается в ряду Sc – Y – Lu. *Сульфиды* Sc, Y, Lu получают сильным нагреванием оксидов в токе H_2S . *Нитриды* Sc, Y, Lu устойчивы к нагреванию. *Карбиды* Y и Lu имеют формулу MC_2 . При взаимодействии с водой они дают смесь ацетилена и метана. Для Y и Lu известны *бориды* MB_6 .

d-элементы 4 группы

В 4 группу входят четыре *d*-элемента:

№ 22, титан Ti (лат. *Titanium* – от греч. титанов – богоборцев);

№ 40, цирконий Zr (лат. *Zirconium* – от греч. циркон – зеленый минерал);

№ 72, гафний Hf (лат. *Hafnium* – от лат. названия Копенгагена Hafnia);

№ 104, резерфордий Rf – название дано IUPAC в честь физика Э. Резерфорда. Свойства резерфордия изучены недостаточно.

У всех этих элементов заполняются *d*-орбитали предвнешнего подуровня $(n-1)d$. Их валентные электроны $(n-1)d^2 ns^2$ (табл. 21.3).

Таблица 21.3

Константы и распространенность *d*-элементов 4 группы

Константа	Элемент			
	Ti	Zr	Hf	Rf
Атомная масса	47,867	91,224	178,46	261,108
Валентные электроны	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$5d^2 6s^2$	$6d^2 7s^2$
Радиус атома, нм	0,146	0,160	0,159	0,16
Радиус иона Э^{4+} , нм	0,064	0,082	0,082	0,078
Энергия ионизации $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$, эВ	6,82	6,84	7,5	–
Содержание в земной коре, мас. %	0,65	$2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	–

Таблица 21.4

Физические свойства *d*-элементов 4 группы

Свойство	Элемент			
	Ti	Zr	Hf	Rf
Внешний вид	Серебр.-сер., α – гексагон., β – кубич.	Св.-сер., гексагон.	Серебр.-сер., гексагон.	–
ρ , г/см ³	4,50; 4,54	6,49; 6,50; 6,52	13,09; 13,1; 13,31	~18
$t_{\text{пл.}}$, °C	1670	1852	2227	~2100
$t_{\text{кип.}}$, °C	3287	4377	4602	~5500
Электропроводность (Hg = 1)	1	2	3	–

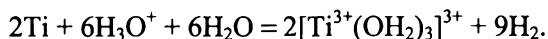
Физические свойства *d*-элементов 4 группы приведены в табл. 21.4.

За исключением титана они почти всегда четырехвалентны. Титан имеет степени окисления Ti(I), Ti(II) и Ti(III). Элементы 4 группы образуют твердые, тугоплавкие, труднорастворимые оксиды, которые реагируют с H_2O_2 , образуя устойчивые пероксидные

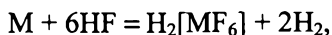
соединения. Металлы способны поглощать значительные количества водорода, образуя твердые растворы атомарного водорода. У оксидов Ti, Zr, Hf с увеличением атомной массы усиливаются основные свойства. Титан (IV) более сходен с Al(III), склонен образовывать квасцы, способен к образованию двойных и комплексных соединений.

Содержание Ti, Zr и Hf в земной коре выше, чем J, Sb или Bi, но эти элементы очень рассеяны. Пригодные для разработки месторождения имеются лишь в немногих регионах. Титан встречается практически в любой почве содержанием до 0,5 %. Он образует минералы: рутил TiO_2 , ильменит FeTiO_3 и перовскит CaTiO_3 . Заметные примеси титана содержат уральские титаномагнетиты. Цирконий образует минералы циркон ZrSiO_4 и баддалейт ZrO_2 . Встречаются силикаты циркония, где кремневая кислота частично замещена циркониевой. Гафний самостоятельных минералов не образует, он содержится (~ 1 %) в рудах циркония. Физические свойства соответствующих простых веществ даны в табл. 21.4.

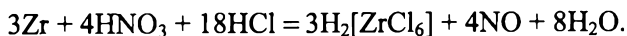
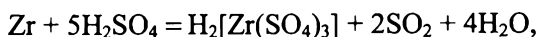
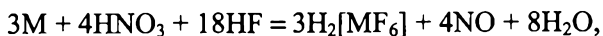
Эти металлы коррозионно стойки, что объясняется образованием на их поверхности плотной защитной пленки MO_2 . При 800 °C они активно реагируют с азотом, образуя MN. С галогенами реагируют при 150...400 °C, образуя MF_4 . Ti, Zr и Hf устойчивы во многих агрессивных средах: в растворах сульфатов, хлоридов, в морской воде. В HNO_3 они пассивируются. Титан растворяется при нагревании в соляной кислоте:



Ti, Zr и Hf растворяются в плавиковой кислоте:

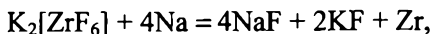
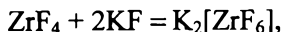


растворяются в концентрированной H_2SO_4 , в царской водке, в смеси HNO_3 + HF:

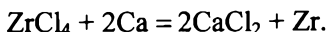


Zr и Hf (частично Ti) устойчивы в растворах щелочей.

Получают эти металлы из тетрагалогенидов металлотермическими способами в атмосфере Ag или He. Натрийтермический способ:



или кальцийтермический способ:



Очень чистые металлы (для полупроводников) получают разложением тетрагалидов MI_4 в вакууме при высокой температуре. Для использования в металлургии Ti и Zr получают в виде ферротитана и ферроциркония (15...50 % Ti или Zr) путем совместного восстановления углем минералов титана (циркония) и железной руды.

Титан – легкий, тугоплавкий, коррозионностойкий – важный конструкционный материал (самолеты, ракеты, подводные лодки, бронжилеты и т. п.). Стали с добавкой 0,1 % Ti отличаются твердостью и эластичностью (рельсы, вагонные колеса и оси и т. д.). Пористый титан (титановая губка) используется в химии как катализатор многих процессов (получение аммиака, оксидов азота и т. д.). Карбид титана используют в режущих инструментах. Нитрид титана по цвету напоминает золото, его применяют в зубопротезировании. TiO_2 употребляют как белый пигмент в минеральных красках.

Цирконий и его сплавы применяют в атомной энергетике как материал, отражающий нейтроны. Добавка Zr придает стали твердость и вязкость (броневые плиты и щиты). Металлический цирконий применяют в металлургии. Его добавка делает алюминий стойким к морской воде. Цирконий эффективен в разрядных трубках. Из-за коррозионной стойкости он идет на изготовление тиглей.

Гафний пока применяется редко: в атомной энергетике как поглотитель нейтронов, а также в электронике для катодов TV-трубок.

Металлоподобные соединения

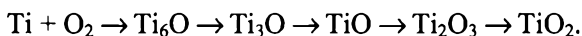
При обычных условиях 1 моль Ti и Zr поглощают 2 моль H_2 . С повышением температуры растворение уменьшается. Поглощенный водород находится в металле в атомарном состоянии. При соприкосновении с воздухом прокаленного в токе H_2 титана водо-

род десорбируется и вспыхивает. Серый цвет Zr после поглощения H_2 меняется на черный, выделяется много теплоты. Это говорит о том, что образуются химические (*гидридные*) связи $M - H$, но они непрочны. Разложение *гидридов* Ti, Zr, Hf используется для получения M в порошкообразном состоянии и для нанесения этих элементов на поверхность металлов.

При нагревании Ti и Zr способны поглощать кислород (до 30 % ат.) и взаимодействовать с углеродом и азотом, образуя *карбиды* и *нитриды*. Эти соединения MN и MC переменного состава – кристаллические, очень твердые, тугоплавкие (3000...4000 °C), проводят электрический ток. Химически инертны. Аналогичными свойствами обладают *силициды* MSi_2 и *бориды* MB, MB_2 . Все они имеют переменный состав. При сплавлении с железом образуются $FeTi$ и Fe_3Ti . Так же они ведут себя при сплавлении с Co и Ni, Cu и Zn.

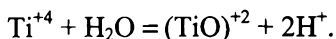
Соединения M(IV)

Известны *диоксиды* MO_2 , *тетрагалогениды* MG_4 и *дисульфиды* MS_2 . Известны также многочисленные производные анионных комплексов M(IV) – титанаты, цирконаты и гафнаты. Окисление Ti – многостадийный процесс:



TiO_2 нерастворим в воде и разбавленных кислотах. Медленно растворяется в горячей концентрированной H_2SO_4 и в расплавах гидросульфидов щелочных металлов. При этом образуются сульфат или оксосульфат титана (сульфат титанила), который разлагается в слабокислых растворах или в кипящей воде. Кристаллический ZrO_2 растворим только в плавиковой кислоте. Слабопрокаленный ZrO_2 растворим в минеральных кислотах. Сильнопрокаленный ZrO_2 сплавляется с гидроксидами и карбонатами щелочных металлов с образованием цирконатов, растворимых в кислотах. Большинство цирконатов имеют формулу типа $MZrO_3$ (метацирконаты), но известны и ортоцирконаты M_2ZrO_4 . Это говорит о кислотном характере ZrO_2 . В ФИАН им. Лебедева РАН разработана технология получения *фианитов* – крупных прозрачных кристаллов ZrO_2 с высоким коэффициентом преломления – для украшений и линз.

Химически MO_2 – инертные вещества. Лишь при длительном кипячении они взаимодействуют с кислотами. Соли Ti^{4+} и Zr^{4+} в воде устойчивы. При нагревании идет медленный гидролиз с образованием двухвалентных катионов $[\text{TiO}]^{2+}$ (*титанил*) и $[\text{ZrO}]^{2+}$ (*циркони́л*):



Титан и цирконий имеют большое сродство к кислороду, поэтому соли Ti и Zr являются производными именно этих катионов, а не катионов M^{4+} .

Сульфат $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ получают взаимодействием TiCl_4 с SO_3 в среде сульфурилхлорид SO_2Cl_2 . В водной среде можно получить только сульфат титанила $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Известен гидросульфат $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При его электролизе в воде образуются не ионы Zr^{4+} , а ионы H^+ . Следовательно, кристаллогидрат сульфата Zr – это комплексная цирконилсерная кислота $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]$.

Азотнокислые соли для Ti не характерны. Для Zr известны: $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Последняя соль отщепляет часть азотной кислоты и переходит в нитрат цирконила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.

Для Zr и Hf типичны соли фосфорной кислоты – *фосфаты* $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$. Эти фосфаты не растворимы даже в сильных кислотах, что позволяет отделить Zr и Hf от других металлов, кроме Pd.

Ввиду слабости кислотных свойств гидроксидов Ti(IV) и Zr(IV) их соли с другими металлами могут быть получены при сплавлении MO_2 с оксидами или щелочами (в качестве примера на рис. 21.1 приведена диаграмма плавкости системы $\text{BaO} - \text{TiO}_2$). При этом образуются соли типа $\text{MM}^{\text{IV}}\text{O}_3$ или $\text{M}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_4$ и $\text{MM}^{\text{IV}}\text{O}_5$ – *титанаты* и *цирконаты*. Растворимые в воде цирконаты и титанаты полностью гидролизуются. *Титанаты* можно получить «мокрым» способом при выпаривании растворов $\text{Ti}(\text{OH})_4$ в крепких щелочах. Титанат кальция CaTiO_3 существует в природе – минерал перовскит. Ильменит – это титанат железа FeTiO_3 . *Цирконаты* соответствуют формулам $\text{M}_2^{\text{I}}\text{ZrO}_3$ (метацирконаты) и $\text{M}_4^{\text{I}}\text{ZrO}_4$ (ортоцирконаты). Известны двойные *силикаты* титанила и цирконила с кальцием: $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$ и $\text{CaZrO}[\text{SiO}_4]$.

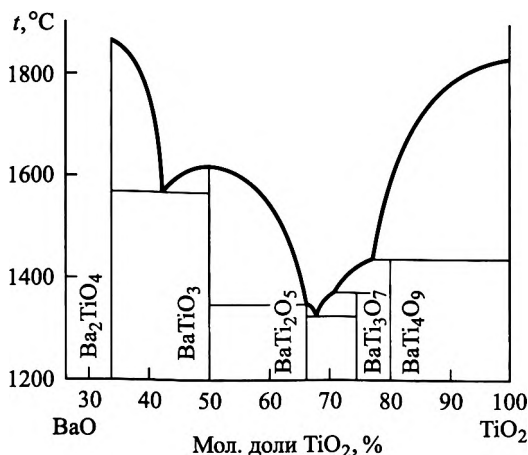
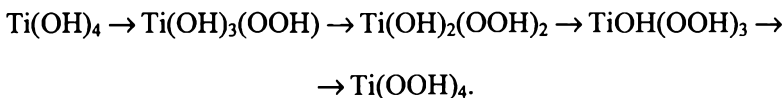


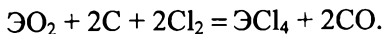
Рис. 21.1. Диаграмма плавкости системы BaO – TiO₂

Для *d*-элементов 4 группы характерны *пероксидные* соединения. Их получают действием H₂O₂ и щелочей на растворы соответствующих соединений. При этом идет последовательное замещение гидроксильных групп на гидропероксидные:



При такой замене OH[−] на OOH[−] усиливаются кислотные свойства, соли гидропероксидов почти не подвергаются гидролизу, это подтверждает, что гидропероксиды Ti и Zr – надкислоты. Известна соль типа K₄TiO₈·6H₂O или Ti(OOK)₄·6H₂O. Пероксидные соединения являются сильными окислителями.

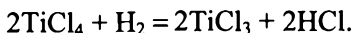
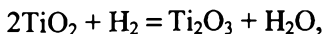
Тетрагалогениды ЭГ₄ получают нагреванием ЭО₂ с углем в атмосфере галогена:



Тетрагалогениды летучи, химически активны.

Соединения М(III)

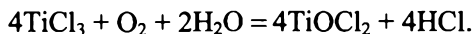
Степень окисления (III) характерна лишь для титана. Производные Ti(III) получают восстановлением соединений Ti(IV):



При восстановлении соединений Ti(IV) в водных растворах образуется катионный аквакомплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (входит в ряд кванцов).

Оксид Ti_2O_3 – фиолетового цвета, имеет структуру типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В воде не растворяется. При добавлении щелочи образуется осадок $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Хлорид* титана TiCl_3 имеет графитовую структуру.

Производные Ti(III) – восстановители. Они окисляются на воздухе:



В кислотных растворах они окисляются до Ti(IV). Для Ti(III) возможны реакции диспропорционирования. Так, при 400 °C



Соединения Zr(III) и Hf(III) подробно не изучены.

Соединения Ti(II) и Ti(I)

Их получают восстановлением соединений Ti(III) или Ti(IV). *Хлорид* TiCl_2 можно получить из TiCl_4 восстановлением амальгамой натрия или металлическим титаном. *Оксид* TiO получают нагреванием смеси TiO_2 и Ti. При растворении TiO в разбавленной HCl можно получить TiCl_2 . При обычной температуре Ti(II) окисляется до Ti(IV).

Взаимодействием простых веществ элементов получен *бромид* TiBr , который реагирует с водой с выделением H_2 .

d-элементы 5 группы

5 группа содержит четыре *d-элемента* (табл. 21.5):

№ 23, ванадий V (лат. *Vanadium* – назван в честь древнескандинавской богини красоты Vanadis);

№ 41, ниобий Nb (лат. *Niobium* – в честь Ниобы, дочери древнегреческого героя Тантала);

№ 73, тантал Ta (лат. *Tantalum* – назван в честь героя Тантала, осужденного на вечные муки, из-за трудностей его получения);

№ 105, дубний Db (лат. *Dubnium* – в честь г. Дубна, где он был получен в ОИЯИ).

Таблица 21.5

Константы и распространенность d-элементов 5 группы

Константа	Элемент		
	V	Nb	Ta
Атомная масса	50,942	92,906	180,948
Валентные электроны	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$5d^3 6s^2$
Радиус атома (металл), нм	0,134	0,145	0,146
Радиус иона Э^{5+} , нм	0,040	0,066	0,066
Энергия ионизации, эВ, $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+$	6,74	6,88	7,89
Содержание в земной коре, мас. %	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$

V, Nb, Ta преимущественно пятивалентны. Все они – металлы, но их высшие оксиды носят кислотный характер, поэтому оксиды M_2O_5 называли *кислыми землями*. Свойства Db изучены недостаточно и здесь не рассматриваются. V, Nb, Ta в высших степенях окисления не образуют солей даже с самыми сильными кислотами. Кроме степени окисления (V), они проявляют более низкие степени, эта тенденция убывает с увеличением атомной массы. Так, при восстановлении солей ванадий восстанавливается до V(II), ниобий – до Nb(III), а тантал в тех же условиях не восстанавливается.

Атомы этих элементов склонны отдавать электроны, но никогда не принимают их. Они не образуют газообразных соединений с водородом, дают твердые гидриды. В низких степенях окисления оксиды и гидроксиды V, Nb и Ta проявляют основной характер, например $\text{V}(\text{OH})_2$ образует соли VCl_2 , VSO_4 .

Ванадий в природе редко встречается в больших количествах. Наиболее распространен минерал патронит V_2S_5 . Есть месторождения ванадинита $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ и карнотита $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

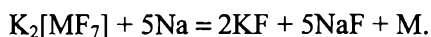
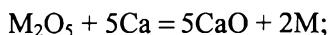
Ванадий присутствует в железных рудах осадочного происхождения, в нефти и каменном угле. Добывают V из железных руд. Ниобий встречается еще реже. Важнейший минерал – колумбит, или ниобит, смесь ниобата железа $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ и танталата железа $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$. При высоком содержании ниобата минерал называют ниобитом, при высоком содержании танталата – колумбитом. Тантал встречается в других танталатах, например в фергюсоните $\text{Y}[\text{TaO}_4]$. Минералов с преимущественным содержанием тантала меньше, чем ниобиевых. Физические свойства соответствующих простых веществ представлены в табл. 21.6.

Таблица 21.6

Физические свойства d-элементов 5 группы

Свойство	Элемент		
	V	Nb	Ta
Внешний вид	Св.-сер., кубич.	Св.-сер., кубич.	Серо-корич., кубич.
ρ , г/см ³	6,11	8,55 – 8,57	16,6
$t_{\text{пл}}$, °C	1890	2468	2906
$t_{\text{кип}}$, °C	3380	4742	5425
Электропроводность (Hg = 1)	4	5	6

Чистые металлы ковкие, примеси (O, H, N, C) повышают хрупкость и твердость. Для получения металлов природные соединения обычно переводят в оксиды M_2O_5 или в комплексные галогениды $\text{M}_2[\text{MF}_7]$, затем восстанавливают кальций (или натрий) термическим способом:



Компактный ванадий при обычной температуре стоек к действию воздуха, воды и щелочей, устойчив к неокисляющим кислотам, кроме плавиковой. В царской водке и азотной кислоте растворяется. В сжатом воздухе тонкоизмельченный V сгорает до V_2O_5 с примесями низших оксидов. Ниобий устойчив на воздухе, посте-

пенно окисляется с поверхности. Порошок при 900 °С сгорает на воздухе до Nb_2O_5 . При нагревании ниобий реагирует с серой и азотом. В щелочах и кислотах ниобий не растворяется. Он медленно растворяется в плавиковой кислоте. Взаимодействует с расплавами гидроксидов щелочных металлов, образуя соли ниобиевой кислоты. В виде порошка воспламеняется в расплаве NH_4NO_3 . Тантал при умеренно высоких температурах исключительно стоек, на него не действуют ни кислоты, ни щелочи. Его медленно разъедает плавиковая кислота, он медленно растворяется в расплаве едких щелочей. При сильном нагреве порошок Ta сгорает на воздухе до Ta_2O_5 . Раскаленный порошок Ta разлагает воду с выделением водорода. Порошок тантала реагирует со фтором при обычной температуре, с хлором – при нагревании. С серой взаимодействует с образованием пламени.

Ванадий применяют как присадку к специальным сплавам и для получения ванадиевой бронзы. Сплавы ванадия устойчивы к истиранию, к разрыву, идут на изготовление цилиндров двигателей внутреннего сгорания, авто- и авиадвигателей, осей, рессор. Ниобий вводят в состав сталей для сварочных стержней. Он резко повышает прочность сварных швов. Тантал очень устойчив к химической коррозии и идет на изготовление промышленной аппаратуры, используется в костной хирургии.

Металлоподобные соединения

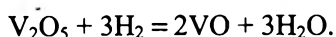
Гидриды V и его аналогов (MH) – хрупкие, металлоподобные порошки черного или серого цвета, имеют переменный состав. Они химически устойчивы.

V, Nb, Ta образуют *нитриды* VN, Nb_2N , Ta_2N ; *карбиды* MC, M_2C ; *бориды* MB, MB_2 , M_3B_4 . При нагреве порошка ванадия в токе азота образуется нитрид VN, возможно образование других нитридов ванадия. Если смесь VN и Li_3N нагревать в токе азота, образуется двойное соединение Li_7VN_4 . При нагревании ванадия с мышьяком образуются арсениды. При сплавлении с кремнием получены *силициды*. При сильном нагреве с углеродом образуются *карбиды*.

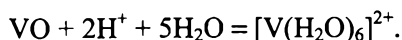
Ниобий с большинством металлов сплавляется с трудом. С железом образует твердые растворы. С алюминием дает интерметаллическое соединение NbAl_3 .

Соединения М(II)

Из соединений М(II) устойчивы соединения V(II). Оксид $\text{VO}(\text{V}_{0,9-1,3})$ – черного цвета, электропроводен. Получают его восстановлением V_2O_5 в токе водорода:



VO не реагирует с водой, но проявляет основные свойства при взаимодействии с разбавленными кислотами. Гидроксид $\text{V}(\text{OH})_2$ в чистом виде не выделен, изучены соли аквакомплексного катионного иона. Например:



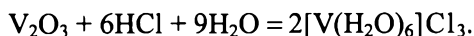
Гидроксид $\text{V}(\text{OH})_2$ имеет основной характер, с кислотами образует простые соли, а также двойные соли, малоустойчивые комплексные соединения ацидованадаты (II). Из простых солей V(II) изучены VCl_2 , $\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Из комплексных солей известны сульфатованадаты, например $\text{VSO}_4 \cdot \text{Me}_2^1\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гексацианованадат (II) калия $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Из соединений Nb(II) известен оксид NbO, который получают восстановлением Nb_2O_5 в токе водорода. Получен дихлорид NbCl_2 .

Соединения Ta(II) еще менее характерны. При нагревании Ta_2O_5 в вакууме выше 2000 °C образуются нестойкие TaO_2 и TaO.

Соединения М(III)

Соединения М(III) малохарактерны. Черный оксид V_2O_3 имеет кристаллическую решетку типа корунда. Известен гидроксид $\text{V}(\text{OH})_3$ переменного состава $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Гидроксид образуется при действии щелочей или аммиака на растворы солей ванадия (III). На воздухе он окисляется. V_2O_3 и $\text{V}(\text{OH})_3$ амфотерны, с преобладанием основных свойств, растворяются в кислотах:



$\text{V}(\text{OH})_3$ образует вследствие амфотерности два типа солей: соли VX_3 , например VCl_3 , VF_3 , $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$, V_2S_3 и комплексные гекса-

акваванадаты (III). Из солей VX_3 наиболее устойчивы сульфат $V_2(SO_4)_3$ и производная от него кислота $HV(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

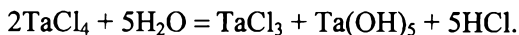
Соединения Nb(III) малохарактерны. Изучен трихлорид $NbCl_3$. Nb(III) очень склонен к окислению. Малохарактерны и соединения Ta(III). Из $TaCl_5$ получают $TaCl_3$



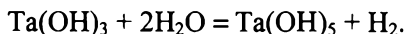
но при 500 °С он разлагается:



$TaCl_3$ можно получить также взаимодействием $TaCl_4$ с водой:



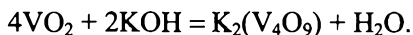
Трихлорид растворяется в воде. При добавлении ионов OH^- выпадает гидрогель $Ta(OH)_3$, растворимый и в кислотах, и в щелочах. Он окисляется и разлагается кипящей водой:



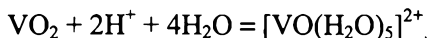
Соединения M(IV)

Такие соединения наиболее характерны для V. Соединения V(III) легко окисляются до V(IV), а соединения V(V) восстанавливаются до V(IV). Известны VO_2 , VF_4 и VCl_4 , а также оксогалогениды VOG_2 .

Оксид VO_2 образуется при восстановлении V_2O_5 водородом или при сплавлении V_2O_5 с щавелевой кислотой. Соединения V(IV) проявляют амфотерные свойства. VO_2 растворяется в щелочах, образуя *ванадаты*:

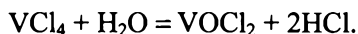


Еще легче VO_2 растворяется в кислотах. При этом образуются аквапроизводные *ванадила* $(VO)^{2+}$:



При нагреве VO_2 с оксидами щелочно-земельных M в вакууме получены *ванадаты (IV)*: $M^{II}VO_3$, $M_2^{II}VO_4$ и $M_3^{II}VO_5$. Соединения $M_2^{II}VO_4$ имеют структуру шпинели.

Действием хлора на порошок ванадия получен *хлорид* VCl_4 , но выше 160°C он разлагается на VCl_3 и Cl_2 . Водой гидролизуется до дихлорида ванадила:



Известен дибромид ванадила VOBr_2 . При длительном кипячении VCl_4 с безводной плавиковой кислотой получен VF_4 . В присутствии других фторидов из растворов кристаллизуются двойные соли, например $(\text{NH}_4)_2[\text{VOF}_4(\text{H}_2\text{O})]$ или безводные двойные соли: $\text{K}_2[\text{VOF}_4]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{VOF}_5]$.

Из раствора *сульфата* ванадила VOSO_4 при избытке серной кислоты кристаллизуются гидраты кислого ванадилсульфата $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который способен образовывать двойные соли, например $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{VOSO}_4$.

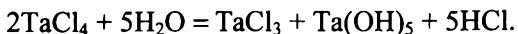
Для *ниобия* известны *диоксид* NbO_2 и *тетрахлорид* NbCl_4 . NbO_2 образуется при 1000°C из Nb_2O_5 в токе водорода. При температуре красного каления на воздухе он окисляется до Nb_2O_5 . При нагреве в токе водорода выше 1000°C он восстанавливается до NbO . Тетрахлорид NbCl_4 получен восстановлением NbCl_5 железом, алюминием или водородом. Это вещество неустойчиво и разлагается:



Из соединений *тантала* (IV) известны диоксид TaO_2 , тетрахлорид TaCl_4 . TaO_2 получают при нагревании Ta_2O_5 до 2000°C в вакууме. TaCl_4 получен взаимодействием расплава TaCl_3 с TaCl_5 :



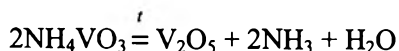
Он разлагается водой:



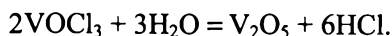
Соединения M(V)

В ряду V – Nb – Ta устойчивость таких соединений возрастает. Из соединений V(V) устойчивы V_2O_5 и фторид VF_5 . Для Nb(V) и Ta(V) кроме оксидов известны все галогениды, а также оксогалогениды MOG_3 . Оксиды M_2O_5 получают при накаливании эле-

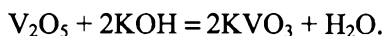
ментов в токе кислорода. V_2O_5 можно получить из метаванадата NH_4VO_3 :



или действием воды на трихлорид ванадила:

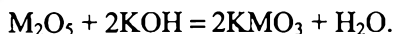


V_2O_5 малорастворим в воде, в щелочах растворяется с образованием ванадатов. Растворяется в сильных кислотах, проявляя слабоосновный характер. При растворении его в соляной кислоте выделяется хлор, а ванадий восстанавливается до $V(IV)$. V_2O_5 в воде образует слабую ванадиевую кислоту HVO_3 . В щелочах V_2O_5 хорошо растворим и образует *ванадаты* (V):

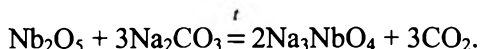


В твердом виде существуют гидраты $2V_2O_5 \cdot H_2O$ и $V_2O_5 \cdot H_2O$. Из ванадатов промышленное значение имеет NH_4VO_3 .

Nb_2O_5 получают прокаливанием соединений $Nb(V)$ – сульфида, нитрида, карбида, или обезвоживанием $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (ниобиевой кислоты). Ta_2O_5 получают прокаливанием порошка Ta в токе кислорода или нагреванием на воздухе соединений Ta(V). Он стоек при прокаливании, в сероводороде и в парах серы, свыше 2000 °C в вакууме отщепляет кислород. Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в воде не растворяются. В кислотах не растворяются, кроме плавиковой. Со щелочами при сплавлении образуют ниобаты и танталаты:



В водных растворах эти соли гидролизуются. *Гидроксиды* $M_2O_5 \cdot nH_2O$ амфотерны, растворяются и в кислотах, и в щелочах. При сплавлении Nb_2O_5 с Na_2CO_3 образуется ортониобат:



После выщелачивания водой получается метаниобат $NaNbO_3$. Встречающийся в природе колумбит (ниобит) – изоморфная смесь ниобатов и танталатов $Fe(II)$ и $Mn(II)$.

При растворении *ниобатов* в серной кислоте выпадает осадок ниобиевой кислоты. Он имеет амфотерный характер, растворяется

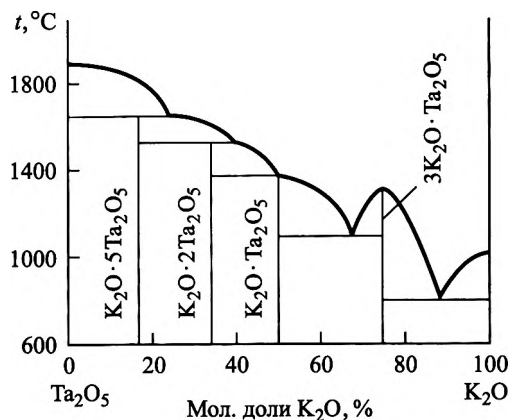


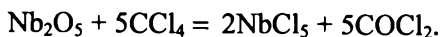
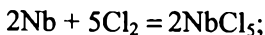
Рис. 21.2. Диаграмма плавкости системы Ta_2O_5 – K_2O

в щелочах и в сильных кислотах. Танталаты (V) получают сплавлением Ta_2O_5 с оксидами щелочных металлов (рис. 21.2 для системы Ta_2O_5 – K_2O), щелочами или карбонатами щелочных металлов. Ta_2O_5 выступает в качестве кислотного остатка. В щелочных растворах обнаружен анион $[\text{Ta}_5\text{O}_{16}]^{7-}$. Точный состав танталовой кислоты не установлен. Она растворяется в соляной и азотной кислотах.

При действии пероксида водорода на щелочные растворы ванадатов, ниобатов или танталатов щелочных металлов образуются пероксоединения, например, пероксованадаты (V) – производные катиона $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$ или дипероксованадаты (V) – производные аниона $[(\text{VO}_2)(\text{O}_2)_2]^{3-}$. Действием H_2O_2 на ниобат калия образуется тетраперксониобат калия $\text{K}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$. Действием серной кислоты на раствор этой соли можно получить свободную пероксониобиевую кислоту $\text{H}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$. Получены пероксотанталаты: $\text{M}_3[\text{TaO}_8]$.

Галогенпроизводные для V(V) не характерны, кроме VF_5 . Для Nb и Ta получены все галогениды. Пентагалогениды в воде разлагаются с образованием осадка $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ниобиевая или танталовая кислота). Пентафториды MF_5 склонны к комплексообразованию типа $\text{M}_2^1[\text{M}^1\text{VF}_7]$. VF_5 с фторидами щелочных металлов образует комплексные гексафторванадаты $\text{M}^1[\text{VF}_6]$. Пентахлорид NbCl_5 по-

лучают нагревом порошка ниобия в токе хлора, или взаимодействием Nb_2O_5 с хлоридами:



Для Ta(V) известны устойчивые TaCl_5 и TaF_5 . TaF_5 образует двойные соли $2\text{M}^{\text{I}}\text{F} \cdot \text{TaF}_5$ или $\text{M}^{\text{I}}\text{F} \cdot \text{TaF}_5$. Известна соль $3\text{NaF} \cdot \text{TaF}_5$.

d-элементы 6 группы

6 группа содержит четыре *d*-элемента (табл. 21.7):

№ 24, хром Cr (лат. *Chromium* – от греч. «хрома» – цвет, окраска);

№ 42, молибден Mo (лат. *Molybdaenum* – от греч. «молибденос», из свинца);

№ 74, вольфрам W (лат. *Wolframium* – от нем. *Wolf* – волк, *Raum* – сливки, «волчий сливки»).

Сюда же входит недавно открытый *d*-элемент № 106 сиборгий Sg (название дано IUPAC, в честь американского физика Г. Сиборга).

Свойства Cr, Mo, W определяются общим числом электронов *s* внешнего и *d* предвнешнего подуровня: $(n-1)d^5ns^1$. Свойства сиборгия практически не изучены и здесь не рассматриваются.

Таблица 21.7

Константы и распространенность *d*-элементов 6 группы

Константа	Элемент			
	Cr	Mo	W	Sg
Атомная масса	51,996	95,94	183,84	(263)
Валентные электроны	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$	$6d^4 7s^2$
Радиус атома, нм	0,127	0,139	0,140	–
Радиус иона Э^{6+} , нм	0,035	0,065	0,065	–
Энергия ионизации, $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$, эВ	6,77	7,10	7,98	–
Содержание в земной коре, мас. %	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	–

Хром, молибден и вольфрам встречаются в виде руд: хромистый железняк $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ или $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$; крокоит PbCrO_4 ; молибденит MoS_2 ; вольфрамит – $x\text{FeWO}_4 \cdot y\text{MnWO}_4$ и шеелит CaWO_4 .

Физические свойства представлены в табл. 21.8.

Элементы 6 группы могут иметь степени окисления: (0), (II), (III), (IV), (V), (VI). Хром – самый твердый из всех металлов. Мо и W значительно мягче. Чистые металлы хорошо поддаются механической обработке, но даже следы примесей придают им хрупкость.

Таблица 21.8

Физические свойства d-элементов 6 группы

Свойство	Элемент		
	Cr	Mo	W
Внешний вид	Серо-бел., кубич. или гексагон.	Серебр.-бел., кубич.	Серый, кубич.
ρ , г/см ³	7,16; 7,2	10,3; 10,23	19,3
$t_{\text{пл}}$, °C	1857	2617	3410
$t_{\text{кип}}$, °C	2672	4612	5660
Электропроводность (Hg = 1)	7	20	18

По отношению к воде и воздуху они устойчивы. С водородом не взаимодействуют. В нормальных условиях реагируют со фтором. При нагревании соединяются со многими неметаллами. В ряду Cr – Mo – W химическая активность уменьшается. Cr растворим в разбавленных HCl и H₂SO₄. Мо растворяется в горячей крепкой H₂SO₄. W устойчив ко всем кислотам, кроме смеси HF + HNO₃.

В технике обычно выплавляют не чистые металлы, а их сплавы с железом. Феррохром получают из хромистого железняка, ферромolibден – из молибденита. Для получения ферровольфрама используют вольфрамит.

Введение Cr, Mo и W в сталь резко повышает ее твердость. Такие стали идут на изготовление стволов огнестрельного оружия. Они устойчивы к коррозии, сохраняют твердость до 1200 °C и пригодны для изготовления резцов. Сплавы Mo и W во многих случаях заменяют платину. Сплав W и Al (партиниум) применяется для изготовления авто- и авиадвигателей. W применяют для

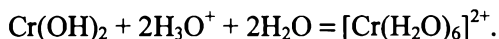
изготовления спиралей накаливания в электролампах, где температура достигает 2600 °С.

Соединения М(0)

Нулевая степень окисления соответствует электронной конфигурации d^6 , со свободными 4s- и 4p-орбиталями. Степень окисления (0) проявляется в соединениях с молекулами СО – гексакарбонилах $M(CO)_6$. Это бесцветные, возгоняющиеся, твердые вещества. Получают их прокаливанием металлов в токе СО. Термическим разложением карбониллов получают чистейшие металлы.

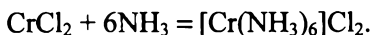
Соединения М(II)

Известно небольшое число соединений. Они более характерны для хрома. Оксид CrO (черный) неустойчив и получить его очень трудно. Гидроксид $Cr(OH)_2$ проявляет основные свойства. В кислотной среде он образует катионные аквакомплексы:

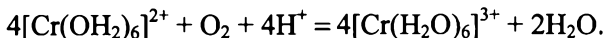


Аквакомплексы $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ синего цвета, как и кристаллогидраты солей хрома (II): $CrSO_4 \cdot 5H_2O$; $Cr(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $CrCl_2 \cdot 4H_2O$; $CrBr_2 \cdot 6H_2O$.

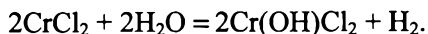
Дигалогениды хрома, молибдена и вольфрама (II) поглощают аммиак, образуя аммиакаты:



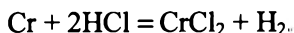
Соли $Cr(II)$ в растворах окисляются кислородом воздуха:



В отсутствие окислителя реакция протекает с выделением водорода.



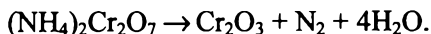
Соединения $Cr(II)$ получают восстановлением соединений хрома (III) водородом или взаимодействием металла с галогенидами водорода:



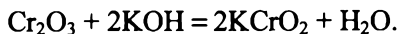
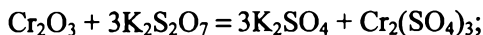
Галогениды Cr(II), Mo(II) и W(II) склонны к образованию кластеров – двух-, трех- и шестиядерных: $6\text{MCl}_2 \rightarrow (\text{M}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4$.

Соединения M(III)

Применение находят соединения Cr(III). Соединения Mo(III) и W(III) малохарактерны. Большинство соединений Cr(III) интенсивно окрашены. Оксид Cr_2O_3 – темно-зеленый порошок, в кристаллическом состоянии – черный с металлическим блеском. В лабораторных условиях Cr_2O_3 получают разложением дихромата $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Cr_2O_3 химически инертен, при сплавлении с другими соединениями проявляет амфотерные свойства:

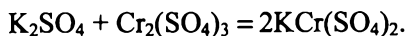


Оксид хрома (III) при сплавлении с другими оксидами образует соединения типа $\text{M}^{\text{II}}(\text{CrO}_2)_2$ – смешанные оксиды, или шпинели. Шпинель $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, или хромит меди $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$, применяют как эффективный катализатор.

Осаждаемый из растворов гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ имеет переменный состав $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Свежеполученный $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворяется в воде в присутствии кислот или щелочей с образованием катионных аквакомплексов или анионных гидроксокомплексов соответственно:

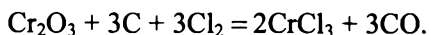


Аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ входит в состав квасцов: $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Квасцы получают взаимодействием сульфатов:

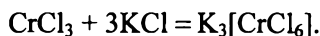


Такие квасцы широко используют в красильном деле как протраву и для дубления кожи.

Кристаллогидрат хлорида $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет изомерные формы: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ – сине-фиолетовый; $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – светло-зеленый; $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – темно-зеленый. Трихлорид CrCl_3 получают пропусканием хлора над нагретой докрасна смесью Cr_2O_3 и древесного угля:



Производные анионных гидроксокомплексов $\text{Cr}(\text{III})$ – хроматы (III) – разнообразны:



Соединения $\text{M}(\text{IV})$

При нагревании $\text{Cr}(\text{OH})_3$ на воздухе получен безводный оксид CrO_2 . MoO_2 и WO_2 образуются при взаимодействии металлов с кислородом. Они же получены восстановлением высших оксидов MO_3 водородом. MO_2 имеют слабоосновный характер и при нагревании на воздухе переходят в MO_3 .

Из *сульфидов* WS_2 получают взаимодействием простых веществ. MS_2 нерастворимы в воде, при накаливании на воздухе сгорают с образованием MO_3 и SO_2 .

Из *галогенидов* CrF_4 получают действием F_2 на Cr при 400°C . Это вещество летуче, гигроскопично и разъедает стекло. CrCl_4 получен взаимодействием CrCl_3 с Cl_2 при 700°C . CrCl_4 устойчив только в газовой фазе. Изучены MoCl_4 и WCl_4 , они гигроскопичны и в воде разлагаются. Аналогично ведет себя Wl_4 . WF_4 устойчив в воде. При взаимодействии WO_2 с HF при 500°C получен оксофторид вольфрама WOF_4 .

Соединения $\text{M}(\text{V})$

Такие соединения Cr , Mo и W немногочисленны. Это, в основном, *галогениды*. WCl_5 получен при перегонке WCl_6 в токе водо-

рода. MoCl_5 получают нагреванием порошка Mo в токе Cl_2 . Известен WBr_5 . WCl_5 и MoCl_5 разлагаются водой:



При действии аммиака на производные Mo(V) выпадает гидроксид молибденила MoO(OH)_3 . Нагреванием его в токе CO_2 получен Mo_2O_5 .

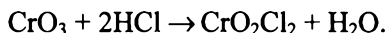
Из соединений Cr(V) известна пероксохромовая кислота H_3CrO_8 .

Соединения M(VI)

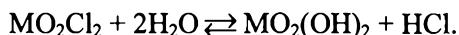
Это наиболее устойчивые соединения элементов 6 группы. Оксиды MoO_3 и WO_3 получены прокаливанием металлов на воздухе. CrO_3 получается косвенным путем. CrO_3 – кислотный оксид. Он растворяется в воде с образованием средней силы хромовой кислоты H_2CrO_4 . Все соединения Cr(VI) очень ядовиты. CrO_3 – сильный окислитель, при нагревании он разлагается:



MoO_3 и WO_3 при 1000°C испаряются без разложения. Эти оксиды в воде плохо растворяются. В щелочах растворяются с образованием солей молибденовой и вольфрамовой кислот. При взаимодействии CrO_3 и газообразного HCl образуется хлористый хромил:



Соединения MO_2Cl_2 известны для Mo и W . Они взаимодействуют с водой:



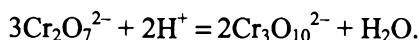
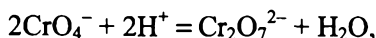
Известна хлорохромовая кислота CrO_2ClOH . Получены оксогалогениды CrO_2F_2 и CrO_2Br_2 .

Галогениды Mo и W образуют с F , Cl и Br соединения MO_2G_2 и MOG_4 . Из галогенидов получены MoF_6 и WF_6 . Водой они разлагаются с образованием оксофторидов MOF_4 и $\text{M}_2\text{O}_2\text{F}_2$.

H_2MoO_4 (молибденовая кислота) и H_2WO_4 (вольфрамовая кислота) почти нерастворимы, при нагревании отщепляют воду:



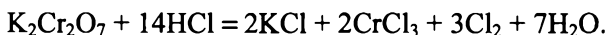
При действии кислот на хроматы, молибденаты и вольфраматы образуются *полимерные соединения*:



KCrO_4 – *хромат*; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – *дихромат*; $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ – *трихромат*; $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ – *тетрахромат*. Растворы полихроматов имеют кислотную реакцию:

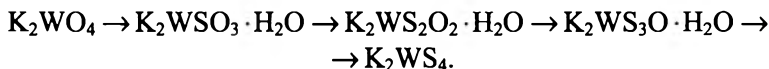


Соли хромовых кислот в кислотной среде – сильные окислители:



Смесь равных объемов насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и концентрированной H_2SO_4 (хромовая смесь) применяют для мытья лабораторной посуды.

Сульфиды M(VI) известны для Mo и W. При пропускании H_2S через растворы молибдатов и вольфрамовых происходит замещение кислорода серой с образованием тиосолей:



При подкислении таких растворов тиосоли разрушаются с образованием нерастворимых сульфидов:



Сульфиды MS_3 при нагревании окисляются, а при прокаливании в отсутствии кислорода переходят в MS .

Из пероксосоединений хрома (VI) известны: синий пероксид хрома общего состава CrO_5 и соли надкислоты HCrO_6 (или димера $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$).

d-элементы 7 группы

В 7 группе находятся четыре *d*-элемента (табл. 21.9):

№ 25, марганец Mn (лат. *Manganum* – от немец. *Manganers* – марганцевая руда);

№ 43, технеций Tc (лат. *Technetium* – в честь достижений техники);

№ 75, рений Re (лат. *Rhenium* – в честь реки Рейн);

№ 107, борий Bh (лат. *Bohrium* – в честь датского физика Н. Бора).

Главный представитель этой подгруппы – *марганец*. Технеций неустойчив. Рений относится к самым редким элементам. Оба аналога марганца подобны ему по валентному состоянию, но по химическому поведению более близки к своим соседям по периоду: технеций – к молибдену и рутению, а рений – к вольфраму и осмию. Свойства бория изучены недостаточно и здесь не рассматриваются.

Mn содержат многие горные породы. Встречаются залежи пиролюзита $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Растворенный в воде Mn окисляется присутствующим в воде кислородом до нерастворимого $\text{Mn}(\text{OH})_4$. В глубоководных местах океана на дне образуются таким путем

Таблица 21.9

Константы и распространенность *d*-элементов 7 группы

Константа	Элемент		
	Mn	Tc	Re
Атомная масса	54,938	97,907	186,207
Валентные электроны	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
Радиус атома, нм	0,130	0,136	0,137
Радиус иона Э^{4+} , нм	0,052	–	0,072
Радиус иона Э^{7+} , нм	0,046	0,056	0,056
Энергия ионизации $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$, эВ	7,44	7,28	7,88
Содержание в земной коре, мас. %	$9 \cdot 10^{-2}$	следы	$1 \cdot 10^{-7}$

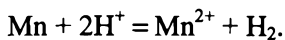
Таблица 21.10

Физические свойства d-элементов 7 групп

Свойство	Элемент		
	Mn	Tc	Re
Внешний вид	Серебр-бел., гексагон.	Серебр.-сер., гексагон.	Серый, кубич.
ρ , г/см ³	7,4	11,5	20,5
$t_{пл}$, °C	1244	2172	3180
$t_{кип}$, °C	1962	4877	5627
Электропроводность ($Hg = 1$)	0,1	–	5

марганцевые конкреции. Встречаются небольшие залежи браунита Mn_2O_3 , манганита $MnO(OH)$, гаусманита Mn_3O_4 и марганцового шпата $MnCO_3$. Железные руды содержат примеси соединений марганца и являются сырьем для его получения. Re встречается в молибденовых рудах, в минерале джезказгените $CuReS_4$. Tc – первый из предсказанных Менделеевым элементов, полученный искусственным путем. Следы Tc обнаружены в земной коре. Физические свойства марганца, технеция и рения даны в табл. 21.10.

Марганец по внешнему виду похож на железо, но более твердый и хрупкий. Это серебристо-белый металл, примеси делают его серым. В мелкораздробленном виде марганец может быть пирофорным. Тонкодисперсный порошок реагирует с водой при добавке NH_4Cl , который препятствует образованию нерастворимого слоя $Mn(OH)_2$. В ряду напряжений марганец стоит впереди водорода и растворяется в разбавленных кислотах:



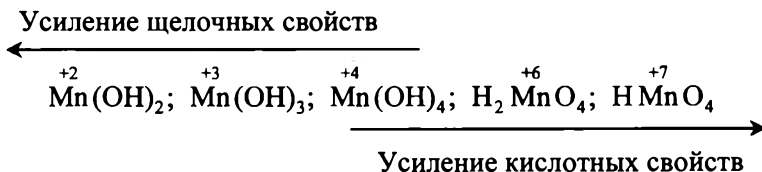
В хлоре марганец сгорает до $MnCl_2$, он также соединяется с бромом и йодом. Энергично реагирует со фтором, образуя MnF_2 и MnF_3 . С азотом при 1200 °C сгорает до нитрида Mn_3N_2 , с фосфором образует фосфиды.

Марганец проявляет степени окисления (0), (II), (III), (IV), (V), (VI) и (VII). На воздухе порошкообразный Mn окисляется. Компактный Mn покрывается оксидной пленкой, которая предохраняет

его от дальнейшего окисления. Mn энергично взаимодействует с галогенами ($Mn\Gamma_2$). При нагревании Mn взаимодействует с S, C, Si и В. С водородом он не реагирует. При действии CO на смесь MnI_2 с металлическим Mn получается карбонил марганца $Mn_2(CO)_{10}$. Хорошо изучены кислородные соединения Mn.

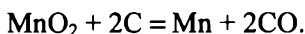
(+2) MnO	(+3) Mn_2O_3	(+4) MnO_2	(+6) MnO_3	(+7) Mn_2O_7
монооксид Mn	оксид Mn	диоксид Mn	марганцовистый ангидрид	марганцовый ангидрид
Зеленый	Черный	Серый	В свободном виде не выделен	Зеленоватое бурое масло

Кислотно-основные свойства гидроксидов марганца изменяются в зависимости от степени окисления:



Имеется некоторое сходство Mn с галогенами. Оно проявляется в соединениях с высокой степенью окисления. Так, Mn_2O_7 можно сопоставить с Cl_2O_7 , а марганцевую кислоту $HMnO_4$ – с хлорной кислотой $HClO_4$. Гораздо больше Mn похож на соседей по периоду – железо и хром. Подобно им он образует соли: хроматы M_2CrO_4 , манганаты M_2MnO_4 , ферраты M_2FeO_4 . Как железо и хром, в низких степенях окисления он образует труднорастворимые оксиды. Ближе всего по свойствам он стоит к железу и поэтому в природе часто встречается вместе с ним.

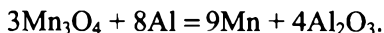
Около 90 % добываемого Mn используется в металлургии для получения легированных сталей. Из руды его выплавляют в виде сплава с железом (ферромарганец) с содержанием 60...90 % Mn. Основной способ получения марганца из MnO_2 – углеретмический:



Кроме того, металлический Mn получают электролизом растворов его солей, а также из пиролюзита – методом алюмотермии. В последнем случае MnO_2 вначале переводят прокаливанием в Mn_3O_4 :



Затем Mn_3O_4 смешивают с алюминием и поджигают:



Технеций по химическим свойствам ближе к рению, чем к марганцу. Это металл серебристо-серого цвета, температуры фазовых переходов точно не определены. Содержание технеция в отходах урановых реакторов достигает 6,2 %, поэтому не исключено его техническое применение в будущем. Технеций по химическому поведению во многом подобен молибдену. Он нерастворим в HCl, в щелочном растворе H_2O_2 , но растворяется в азотной кислоте и в царской водке. При нагревании в токе кислорода Tc сгорает с образованием Tc_2O_7 – летучего соединения светло-желтого цвета с $t_{пл} = 119,5$ °С. Положение Tc в ряду напряжений не установлено, но он вытесняется из растворов цинком и может быть осажден электролизом на катоде. Из соединений технеция получены черный сульфид Tc_2S_7 , технотат аммония NH_4TcO_4 , оксид Tc_2O_7 .

Рений по внешнему виду похож на платину. Чистый компактный рений мягок и очень гибок. Технический рений – металл серого цвета, умеренно ковкий и очень твердый. Для получения рения в технике используют отходы ренийсодержащих руд и сланцев. Отходы (0,005 % Re) окисляют и выщелачивают. Рений в виде ионов ReO_4^- переходит в раствор вместе с сульфатами тяжелых металлов. Сульфаты выпадают в осадок. На маточный раствор действуют KCl, осаждая *перренат* калия $KReO_4$. Добавкой KOH перренат растворяют и очищают повторной кристаллизацией. Рений восстанавливают водородом при прокаливании. Получается серый порошок чистого рения. Если вместо перрената калия взять NH_4ReO_4 , то можно сразу получить чистый рений в виде блестящего «зеркала» или в виде монокристаллической проволоки.

Химическая активность Re ниже, чем Mn. Он при нагревании взаимодействует с O_2 , S, галогенами и не взаимодействует с N_2 . Re поглощает водород, но не реагирует с ним. Рений в ряду напряжений стоит впереди меди и с разбавленными кислотами HCl и H_2SO_4

не реагирует. HNO_3 растворяет его, окисляя до HReO_4 . На воздухе рений устойчив, при нагреве выше 1000°C начинает окисляться. В порошке уже при слабом калении в токе кислорода окисляется до летучего оксида Re_2O_7 . Во влажном воздухе окисляется с образованием рениевой кислоты HReO_4 . С фосфором образует фосфиды Re_2P , ReP , ReP_2 и ReP_3 . С мышьяком получено соединение Re_3As_7 . С кремнием образует ReSi_2 . С вольфрамом дает интерметаллидное соединение W_2Re_3 . С хромом образует твердые сплавы. Из оксидов Re изучены Re_2O_7 , ReO_3 и ReO_2 . При умеренном нагревании желтого Re_2O_7 в токе кислорода получен белый оксид рения, который является структурной модификацией Re_2O_7 или пероксидом Re_2O_8 . В виде гидрата известен сесквиоксид рения $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, получен синий оксид переменного состава между ReO_2 и ReO_3 . Рений склонен проявлять степень окисления (VII). В остальных случаях со фтором он образует ReF_4 , ReF_6 , а с хлором проявляет степени окисления (III) и (V), например Re_2Cl_6 или ReCl_5 .

Применяют рений для приготовления твердых сплавов, для электродов, для наконечников перьев и шариков «вечных» авторучек – рений обеспечивает высокую прочность и коррозионную стойкость.

Соединения М(II)

При нагревании пиролюзита в струе водорода образуется оксид MnO . Соли Mn(II) образуются при растворении в кислотах самого пиролюзита:



При действии на эти соли щелочей образуется Mn(OH)_2 . Нерастворимый в воде Mn(OH)_2 является основанием и с кислотами дает соли Mn^{2+} .

Соединения Mn(II) в сухом состоянии и в подкисленных растворах устойчивы. В щелочных растворах они гидролизуются до гидроксида Mn(OH)_2 , который окисляется до Mn(OH)_4 . Сильные окислители окисляют соли Mn(II) .

Хлорид MnCl_2 растворим в воде, из водных растворов кристаллизуется в виде $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В безводном виде MnCl_2 может присоединять 6 молекул NH_3 , с гидроксиламином образует $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$,

с другими хлоридами образует двойные соли типа $MCl \cdot MnCl_2$ или $2MCl \cdot MnCl_2$.

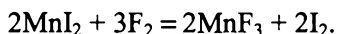
Сульфат $MnSO_4$ образуется при упаривании сернокислых растворов соединений марганца. Он образует кристаллогидрат $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (марганцовый купорос).

Хорошо изучены *карбонат* $MnCO_3$ (марганцовый шпат, или малиновый шпат), *нитрат* $Mn(NO_3)_2$, *ацетат* $Mn(C_2H_3O_2)_2$, *фосфат* $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$, который образует двойную соль аммоний-марганецфосфат $(NH_4)MnPO_4 \cdot H_2O$. В природе встречается *силикат* $MnSiO_3$ – родонит.

Для Re и Tc соединения (II) неизвестны.

Соединения M(III)

При нагревании пиролюзита до $800^\circ C$ образуется черный *оксид* марганца (III) Mn_2O_3 . *Гидроксид* $Mn(OH)_3$ нерастворим в воде и является слабым основанием. Соли Mn(III) склонны к комплексообразованию, в кислотном растворе восстанавливаются до Mn(II). В нейтральном растворе гидролизуются с образованием гидроксида $Mn(OH)_3$. *Хлорид* $MnCl_3$ выделен в виде двойных хлорманганатов (III) типа $M_2^I[MnCl_5]$. Бромид и йодид Mn(III) неизвестны. При действии фтора на MnI_2 получен MnF_3 :

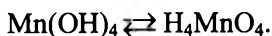


Изучены *сульфат* $Mn_2(SO_4)_3$, *сульфатоманганаты* $M^I[Mn(SO_4)_2]$ и цезиевые квасцы марганца (III) $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. $Mn_2(SO_4)_3$ образует двойные соли с сульфатами Fe(III), Cr(III) и Al(III). Из *фосфатов* получены: ортофосфат $MnPO_4 \cdot H_2O$, метафосфат $Mn(PO_3)_3$ и др.

Из соединений Re(III) изучен *гидроксид* $Re_2O_3 \cdot nH_2O$, который образуется при добавлении щелочи к раствору Re_2Cl_6 . Он разлагается с выделением водорода. *Хлорид* $ReCl_3$ получается при взаимодействии простых веществ при нагревании.

Соединения M(IV)

Наиболее устойчив *оксид* марганца (IV) MnO_2 , черного цвета, не растворимый в воде. *Гидроксид* $Mn(OH)_4$ является амфотерным соединением:



H_4MnO_4 – марганцоватистая кислота, ее соли *манганиты*. Производные $\text{Mn}(\text{IV})$ неустойчивы. Известны *галогенпроизводные* $\text{M}^{\text{I}}[\text{MnX}_6]$ и *оксогалогенманганиты* $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{Mn}(\text{IO}_3)_6]$. Сульфат $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ получается при окислении раствора MnSO_4 в серной кислоте перманганатом калия. $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ используют как окислитель. Существует большая группа двойных оксидов: $2\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$, $2\text{CaO} \cdot 2\text{MnO}_2$, $2\text{CaO} \cdot 3\text{MnO}_2$, $2\text{CaO} \cdot 5\text{MnO}_2$. Их получают сплавлением оксидов. Из пероксидных соединений $\text{Mn}(\text{IV})$ известна надкислота $\text{HOMn}(\text{OOH})_3$ и ее соли *пероксоманганиты*, например $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{OH})(\text{O}_2)_3]$.

Из соединений $\text{Re}(\text{IV})$ изучены оксид ReO_2 , гидроксид $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, соли $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{ReO}_3]$, ReF_4 и хлоросоли $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{ReCl}_6]$. Диоксид ReO_2 получают нагреванием Re_2O_7 в токе водорода при 300°C или обезвоживанием гидроксида $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В токе водорода при 800°C он восстанавливается до металла. В соляной кислоте растворяется с образованием $\text{H}_2[\text{ReCl}_6]$. Соли $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{ReCl}_6]$ гидролизуются до $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который со щелочами образует ренаты (IV) $\text{M}_2[\text{ReO}_3]$. При нагревании рения с серой в токе азота образуется *сульфид* ReS_2 . При сильном нагревании он разлагается.

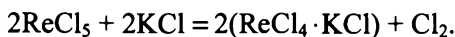
Из *галогенидов* ReF_4 получен восстановлением ReF_6 водородом. При действии KF на раствор ReF_4 в плавиковой кислоте образуется гексафторренат (IV) калия $\text{K}_2[\text{ReF}_6]$. Известна гексахлоррениевая (IV) кислота $\text{H}_2[\text{ReCl}_6]$. Ее можно получить из диоксида рения:



Она образует соли – *хлорренаты* (IV) щелочных металлов.

Соединения $\text{M}(\text{V})$

Степень окисления (V) малохарактерна для Re и еще меньше для Mn . *Хлорид* ReCl_5 – основной продукт взаимодействия Re с Cl_2 при нагревании. В разбавленной соляной кислоте ReCl_5 растворяется с образованием пентахлороксориениевой (V) кислоты $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$. В воде он разлагается на производные $\text{Re}(\text{IV})$ и $\text{Re}(\text{VII})$. Нагреванием смеси ReCl_5 и KCl получают двойную соль:

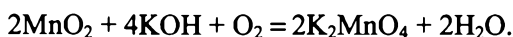


Оксид Re_2O_5 неизвестен. Получены соли щелочных металлов триоксорениевой (V) кислоты $\text{H}[\text{ReO}_3]$ – метагипоренаты $\text{M}^{+1}[\text{ReO}_3]$, соли гептаоксорениевой (V) кислоты $\text{H}_4[\text{Re}_2\text{O}_7]$ – пирогипоренаты, соли тетраоксорениевой кислоты $\text{H}_3[\text{ReO}_4]$ – ортогипоренаты.

Из производных Mn(V) известна лишь соль $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Соединения M(VI)

При сплавлении MnO_2 со щелочью в присутствии окислителей образуется соль марганцовистой кислоты H_2MnO_4 :



Марганцовистоокислые соли, манганаты (VI) – сильные окислители. Соли Re(VI) неустойчивы. Известны соединения Tc(VI) .

При подкислении растворов манганатов выделяется свободная марганцовистая кислота H_2MnO_4 , но она распадается с образованием MnO_2 и марганцовой кислоты HMnO_4 :



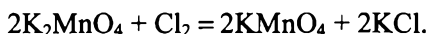
Аналогично самопроизвольно распадается и манганат:



Оксид ReO_3 получен нагреванием Re_2O_7 с порошком рения. Получены соли рениевой кислоты $\text{M}_2^{+1}[\text{ReO}_4]$ – ренаты (VI). При действии фтора на порошок рения при 125°C образуется гексафторид ReF_6 . Получены оксофториды ReOF_4 и ReO_2F_2 . Косвенным путем получен оксохлорид ReOCl_4 . В соляной кислоте ReOCl образует гексахлороксорениевую (VI) кислоту $\text{H}_2[\text{ReOCl}_6]$. С аммиаком ReOCl_4 образует $\text{ReO}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ – оксодиаמידодихлорид рения. В ледяной воде ионы хлора замещаются на ионы OH^- с образованием диамидорениевой (VI) кислоты $\text{H}_2[\text{ReO}_3(\text{NH}_2)_2]$.

Соединения M(VII)

Такие соединения характерны для марганца, рения и технеция. Соли марганцовой кислоты (*перманганаты*) могут быть получены окислением манганатов:

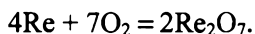


Марганцовый ангидрид Mn_2O_7 выделяется при действии H_2SO_4 на KMnO_4 . Он распадается на MnO_2 , O_2 и O_3 . При взаимодействии Mn_2O_7 с водой образуется фиолетово-красный раствор марганцовой кислоты HMnO_4 . Она устойчива при малой концентрации (до 20 %). Соли марганцовой кислоты также окрашены в фиолетово-красный цвет. KMnO_4 при $t > 200^\circ\text{C}$ разлагается:

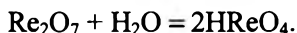


В технике KMnO_4 получают электролизом раствора K_2MnO_4 .

Оксид рения Re_2O_7 (рениевый ангидрид) получается нагреванием рения в токе O_2 :



В воде Re_2O_7 образует рениевую кислоту HReO_4 :



Это сильная одноосновная кислота. Она образует тетраоксоренаты $\text{M}^{\text{I}}[\text{ReO}_4]$ и пентаоксоренаты $\text{M}_3^{\text{I}}[\text{ReO}_5]$, которые называют перренатами. Исходным веществом для получения соединений рения служит перренат калия KReO_4 . Его получают сплавлением порошка рения с KOH в токе кислорода. Получен гептасульфид Re_2S_7 . Он нерастворим в соляной кислоте и в растворах сильных щелочей. При нагревании разлагается. Галогениды и оксогалогениды Re(VII) неизвестны, кроме ReO_3Cl . В воде ReO_3Cl разлагается на HReO_4 и HCl .

Из соединений Tc(VII) получен оксид Tc_2O_7 . При растворении в воде образуется технециевая (пертехнециевая) кислота HTcO_4 . Ее соли пертехнетаты устойчивы.

Из пероксидных соединений получен пероксид Re_2O_8 .

21.2. Поздние *d*-элементы 8–10 групп

Эти элементы имеют близкие свойства. По существу, *d*-элементы 8–10 групп можно рассматривать по периодам как совокупность триад или семейств: семейство железа $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$; семейство

палладия Ru – Rh – Pd; семейство платины Os – Ir – Pt. Элементы семейств палладия и платины имеют большое сходство свойств и их иногда рассматривают как семейство платиновых металлов. Элементы семейства железа очень близки по свойствам. Особенно близкие свойства имеют элементы диад: Ru – Os, Rh – Ir, Pd – Pt.

d-элементы 8 группы

В 8 группу входят четыре *d*-элемента (табл. 21.11):

№ 26, железо Fe (лат. *Ferrum* – железо);

№ 44, рутений Ru (лат. *Ruthenium*, от лат. *Ruthenia* – Россия);

№ 76, осмий Os (лат. *Osmium*, от греч. «осме» – запах);

№ 108, хассий Hs (лат. *Hassium* – в честь физика Хасса). Его свойства не изучены и здесь не рассматриваются.

В 8 группе склонность элементов к проявлению высшей степени окисления возрастает сверху вниз: Fe(II, III), Ru(IV), Os(VI, VIII).

Таблица 21.11

Константы, физические свойства и распространенность *d*-элементов 8 группы

Характеристика	Элемент		
	Fe	Ru	Os
Атомная масса	55,845	101,07	190,23
Валентные электроны	$3d^6 4s^2$	$4d^7 5s^2$	$5d^6 6s^2$
Внешний вид	Серебр.-сер., кубич.	Серо-белый, гексагон.	Серо-голубой, гексагон.
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	1535	2310	3045
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	2750	~3900	5027
$\rho, \text{г/см}^3$	7,86; 7,87; 7,874	12,06; 12,37; 12,60	22,5; 22,61
Электропроводность (Hg = 1)	10	10	11
Радиус атома, нм	0,126	–	–
Радиус иона, нм	Э^{2+}	0,080	–
	Э^{3+}	0,067	–
Содержание в земной коре, мас. %	5,1	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$

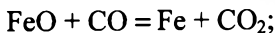
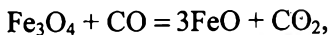
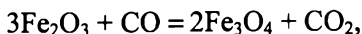
Общие свойства этих элементов: металлический характер, тугоплавкость, высокие $t_{\text{кип}}$. Они активно поглощают водород, обладают высокой каталитической активностью, склонны к комплексообразованию.

Исходя из того, что на внешнем подуровне у них 2 электрона, эти элементы должны терять электроны и проявлять только металлические свойства.

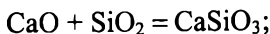
Большая часть *железа* в земной коре находится в виде кислородных соединений: красный железняк Fe_2O_3 ; магнитный железняк $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, или Fe_3O_4 ; бурый железняк $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3]$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Существуют залежи железа в виде минерала сидерита FeCO_3 (железный шпат) и «болотной руды» (разновидность бурого железняка), лимонита $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$. Много железа содержится в сернистых минералах: пирите FeS_2 (железный колчедан) и марказите – FeCuS_2 , а также в виде соединений с мышьяком. Огромные запасы Fe содержатся в глубинах земли. Судя по составу железных метеоритов, земное ядро состоит из сплава Fe и Ni с примесью кобальта.

Ежегодно на земле вырабатывается 0,5–1 млрд т железа. Железо выплавляется из руд в доменных печах непрерывного действия (рис. 21.3). В домну сверху загружаются слоями: кокс, руда и флюс (CaO и SiO_2). Снизу через слои продувается горячий воздух. В домне идут следующие процессы (сверху вниз):

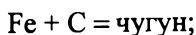
восстановление железа из оксидных руд:



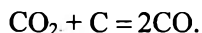
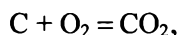
кальцинация флюса и образование шлака:



науглероживание железа:



сгорание кокса:



На дне печи скапливается расплавленный чугун и над ним расплав шлака. Чугун – это железо с примесью $> 1,7\%$ C – нековкий, хрупкий металл. Железо с содержанием $1,7...0,2\%$ C – сталь, это твердый, ковкий, эластичный металл высокой прочности. Железо с содержанием C $< 0,2\%$ – «ковкое железо» – идет на изготовление гвоздей, кровельного железа, и т. д. Для переработки чугуна в сталь используется мартеновский или конверторный способы. Оба

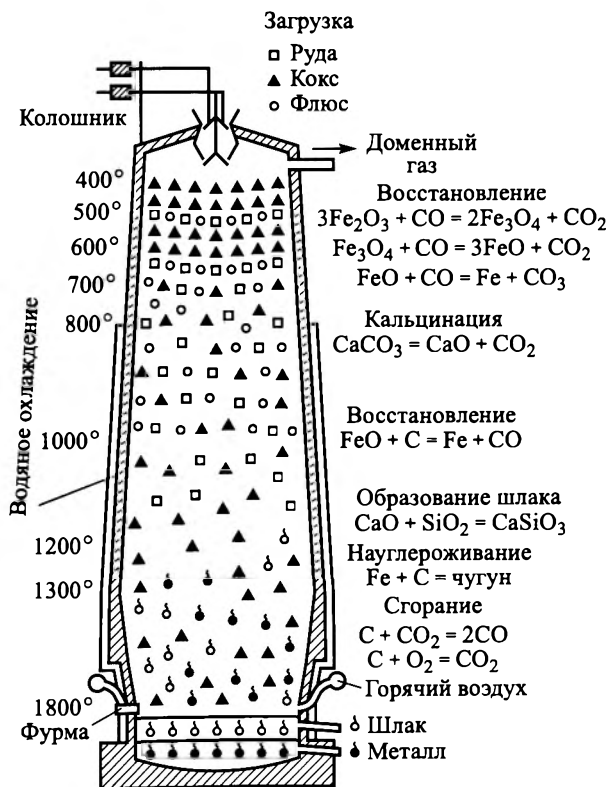
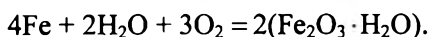


Рис. 21.3. Схема доменного процесса

они заключаются в «выжигании» примесей в железе. Железо способно намагничиваться, обладает ферромагнитными свойствами.

Рутений и осмий содержатся почти исключительно в самородном состоянии – в продуктах выветривания горных пород. Соединения Ru и Os напоминают соединения железа и отчасти марганца.

Железо во влажной среде окисляется. Ржавчина – в основном водный оксид железа: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Слой ржавчины рыхлый и не предохраняет металл от дальнейшего окисления. Основной реакцией коррозии Fe (подробнее см. гл. 18) при контакте с влагой является вытеснение водорода. В процесс включается кислород воздуха, окисляющий Fe^{+2} до Fe^{+3} :



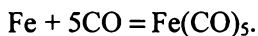
При обычных температурах на компактные Ru и Os не действуют даже активные неметаллы. Некоторое взаимодействие идет при нагревании. Более активен осмий, порошок которого медленно окисляется на воздухе до OsO_4 .

Железо в своих соединениях проявляет главным образом степени окисления (II) и (III). В ферратах $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{FeO}_4]$ железо шестивалентно, но известны ферраты (III) и ферраты (IV). Некоторые соединения железа способны присоединять аммиак с образованием комплексных соединений $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ или $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, активно поглощают CO и NO, образуя, например сульфат нитрозилжелеза (II) $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. Здесь NO выступает как электронейтральная группа.

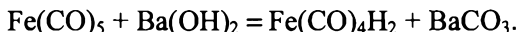
Соединения Ru и Os серьезного практического значения пока не имеют. Они весьма разнообразны по типам, известны производные, соответствующие степеням окисления от (0) до (VIII). Высокие степени окисления проявляются редко.

Соединения M(0)

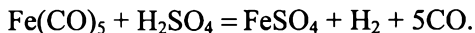
Элементы 8 группы способны образовывать соединения с оксидом углерода, формально принято считать их степень окисления равной нулю. Такие соединения называют *карбонилами*. Пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – маслянистая жидкость, $t_{\text{пл}} = -20^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 103^\circ\text{C}$, $\rho = 1,494 \text{ г/см}^3$. Он образуется при нагревании железа в среде CO:



Его получают нагреванием коллоидного железа в струе СО. На воздухе при нагревании паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при повышенном давлении образуется оксид Fe_2O_3 в очень высокодисперсном состоянии. При действии на карбонил щелочей в вакууме образуется карбонилгидрид Fe:

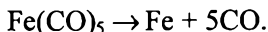


При действии на $\text{Fe}(\text{CO})_5$ аммиака часть СО замещается на NH_3 : $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2$. При взаимодействии пентакарбонила железа с H_2SO_4 идет реакция:



При хранении пентакарбонила на свету образуется эннекарбонил железа $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, двухядерное соединение со связью Fe–Fe. Известно трехядерное соединение – додекакарбонил $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

Разложение карбониллов используют для получения чистейшего железа:



В жидком аммиаке $\text{Fe}(\text{CO})_5$ реагирует с натрием:



натриевая соль
тетракарбонил-
железа

Непосредственным взаимодействием NO с высокодисперсным порошком железа получен *тетранитрозил* железа $\text{Fe}(\text{NO})_4$, где железо формально нульвалентно. Это очень реакционноспособное соединение. В разбавленной H_2SO_4 оно образует сульфат нитрозилжелеза (II): $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. Оно реагирует также с KHS, образуя $\text{K}[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]$ (соль Руссена). При осторожном окислении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ галогенами одна из групп СО замещается на 2 атома галогена:



Рутений при высоком давлении также способен присоединять СО. При 200 атм и 180 °С образуется пентакарбонил рутения $\text{Ru}(\text{CO})_5$, тетракарбонил $\text{Ru}(\text{CO})_4$ и додекакарбонил $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Осмий в таких условиях образует $\text{Os}(\text{CO})_5$, $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.

Соединения М(I)

Известны, в основном, *нитрозные комплексы*. Из соединений железа к ним относятся красные соли $K[Fe(NO)_2S]$ или $K[Fe(NO)_2S_2O_3]$. Сульфидонитрозилферрат (I) калия $K[Fe(NO)_2S]$ получают взаимодействием FeS с NO в растворе Na_2S при последующей обработке продукта реакции щелочью KOH . Тиосульфат-нитрозил-комплекс $K[Fe(NO)_2S_2O_3]$ получают пропуская NO через раствор $FeSO_4$, содержащий $Na_2S_2O_3$.

Для рутения (I) получены бесцветные кристаллы $Ru(CO)Br$ – при действии CO на $RuBr_3$. Известны галогенсодержащие карбонильные производные $Ru(CO)_2I$, $Os(CO)_4I$.

Соединения М(II)

Для Ru и Os степень окисления (II) неизвестна. Для железа степень окисления (II) весьма характерна. Известен оксид FeO – черный. Он нерастворим в воде, растворим в кислотах. FeO получают прокаливанием Fe_2O_3 в токе H_2 или CO . Водород восстанавливает его до металла (при нагревании).

Соответствующий гидроксид $Fe(OH)_2$ можно получить косвенным путем – взаимодействием солей $Fe(II)$ с сильными щелочами. При этом образуется объемистый осадок $Fe(OH)_2$. $Fe(OH)_2$ энергично окисляется до буро-красного $Fe(OH)_3$. Гидроксид $Fe(OH)_2$ амфотерен. При кипячении коллоидного Fe в 50 %-ном растворе $NaOH$ в вакууме получен *гипоферрит* натрия $Na_2[Fe(OH)_4]$. При введении в раствор ионов Ba^{2+} образуется кристаллический гипоферрит бария $Ba_2[Fe(OH)_6]$.

Большинство солей $Fe(II)$ получают растворением металла в кислотах. На холоду взаимодействие Fe с сильными окислителями типа HNO_3 , $HClO_3$ приводит к образованию солей $Fe(II)$. Соли $Fe(II)$ способны присоединять до шести молекул NH_3 , образуя комплексные аммиакаты типа $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$. Галогениды $Fe(II)$ с солями щелочных металлов образуют двойные соли типа $Na[FeCl_3]$ или $K_2[FeBr_4]$.

Для $Fe(II)$ характерны комплексные *цианиды*. Цианид двухвалентного Fe образуется при добавлении KCN к растворам солей железа. При действии KCN на растворы солей $Fe(II)$ образуется комплексный анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Ферроцианид калия выделяется из

раствора в виде кристаллогидрата желтого цвета: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ – железистосинеродистый калий, желтая кровяная соль. Исходная кислота – *гексацианоферрат (II) водорода* $H_4[Fe(CN)_6]$, *железистосинеродистая кислота*. В растворе она диссоциирует и остаток $H_2[Fe(CN)_6]^{2-}$ имеет очень сильные кислотные свойства. Из солей железистосинеродистой кислоты известна соль $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ – «берлинская лазурь». $H_4[Fe(CN)_6]$ склонна к комплексообразованию. Известны комплексы с серной кислотой: $H_4[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2SO_4$ и $H_4[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2SO_4$. Получен комплекс $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \cdot 2NH_4Cl \cdot 3H_2O$. *Роданид* $Fe(NCS)_2$ выделяется из растворов в виде кристаллогидрата: $Fe(NCS)_2 \cdot 3H_2O$.

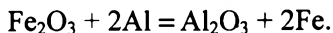
Белый *карбонат* $FeCO_3$ выпадает в виде осадка при действии нормальных карбонатов (Na_2CO_3) на растворы солей $Fe(II)$. В присутствии влаги на воздухе он переходит в бурый $Fe(OH)_3$. В воде в присутствии CO_2 $FeCO_3$ заметно растворяется вследствие образования гидрокарбоната железа $Fe(HCO_3)_2$. При кипячении в воде $FeCO_3$ окисляется в нерастворимый $Fe(OH)_3$ – образование бурой накипи. В природе встречаются залежи $FeCO_3$ – минерала сидерита.

Широко применяется железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. На воздухе он обезвоживается и окисляется до $Fe_2(SO_4)_3$. С сернокислыми солями щелочных металлов $FeSO_4$ образует двойные соли. $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ – соль Моора – используется в аналитической химии. Выделена свободная кислота $H_2[Fe(SO_4)_2]$.

В природе *персульфид* FeS_2 встречается в виде минерала. Нормальный сульфид FeS может быть получен при нагревании смеси $Fe + S$.

Соединения М(III)

Степень окисления (III) для Ru и Os мало характерна. Производные $Fe(III)$ и $Fe(II)$ примерно одинаково распространены. *Оксид* Fe_2O_3 – буро-красный порошок, встречается в природе (железняки). Природные разновидности Fe_2O_3 используются как пигменты: железный сурик, мумия, охра, умбрия. Fe_2O_3 применяют в «термитных» составах:

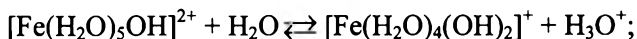


Fe_2O_3 существует в трех структурных модификациях: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – парамагнитен; $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – ферромагнитен (используется для изготовления магнитных лент).

Гидроксид Fe(III) имеет переменный состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При его обезвоживании образуются оксо- и гидроксосоединения $(\text{HFeO}_2)_n$, которые являются основой многих минералов. В воде гидроксид железа (III) нерастворим, но образует коллоидные растворы. Fe(OH)_3 , или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, проявляет амфотерные свойства. Разбавленные кислоты растворяют его с образованием солей. Из кислотных растворов выделяются квасцы $\text{M}^1\text{Fe(} \text{SO}_4)_2$.

Получен *гидропероксид* Fe(III) . Это красный порошок, устойчив при низких температурах, с формулой $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OOH})_2$.

В нейтральной среде соли Fe(III) гидролизуются с образованием катионных комплексов:



в итоге выпадает красно-коричневый объемный осадок $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Анионные комплексы Fe(III) устойчивы. Свежеполученный Fe(OH)_3 , или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, заметно растворяется в концентрированных щелочах, образуя гексагидроксоферраты (III) типа $\text{M}_3^1[\text{Fe(OH)}_6]$. При сплавлении Fe_2O_3 или Fe(OH)_3 с щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются оксоферраты (III) типа M^1FeO_2 , в технике их называют «ферриты». Это соли железистой кислоты HFeO_2 . Известен оксоферрат (III) железа (II) $\text{Fe(FeO}_2)_2$ – это магнетит Fe_3O_4 . Он образует черный налет на железе (железная окалина). Из анионных комплексов железа (III) особо устойчив *гексацианоферрат* (III) – ион $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$, анион *железосинеродистой кислоты* $\text{H}_3[\text{Fe(CN)}_6]$. Наибольшее значение из солей этой кислоты имеет $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ – красная кровяная соль. $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ получают окислением $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ хлором. Получена свободная железосинеродистая кислота $\text{H}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ (*гексацианоферрат (III) водорода*).

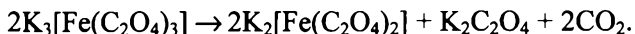
Кроме комплексных *цианидов* Fe(III) известен ряд комплексов, в которых одна молекула CN заменена на ионы: NO_2^- , AsO_2^- , SO_3^{2-}

или на нейтральную молекулу: NO, CO, NH₃, H₂O. Такие комплексы называют *пруссидами*, например нитропруссид натрия Na₂[Fe(CN)₅NO] · 2H₂O.

При взаимодействии ионов Fe³⁺ и роданид-ионов (NCS)[−] образуется *роданид* железа (III) Fe(NCS)₃ кроваво-красного цвета. Эта реакция служит в аналитической химии для качественного определения ионов Fe³⁺. С роданидами щелочных металлов они образуют непрочные комплексные соединения, например K₃[Fe(NCS)₆] · 2H₂O.

Безводные *галогениды* FeГ₃ получают взаимодействием металлического Fe и свободного галогена. Исключение составляет йод, при взаимодействии с которым образуется Fe₃I₈, т. е. 2FeI₃ · FeI₂. FeF₃ с фторидами щелочных металлов образует двойные соли M[FeF₄] и M₃[FeF₆]. Получена фтористожелезная кислота H₃[FeF₆] · 3H₂O. FeCl₃ с хлоридами металлов образует двойные соли M[FeCl₄] и M₂[FeCl₅]. Получен FeBr₃, но он малоустойчив.

Нитрат Fe(III) получают растворением порошка железа в HNO₃. Для Fe(III) известны некоторые комплексные *оксалаты*, например аммонийная соль: (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O. Получена калийная соль K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O, она обладает фотохимическими свойствами: под действием света трехвалентное железо восстанавливается до двухвалентного за счет окисления части оксалат-ионов до CO₂:



Этой реакцией широко пользовались для светокопирования («синьки»).

Сульфат Fe(III) получают обработкой Fe₂O₃ концентрированной H₂SO₄. При нагревании он разлагается. С сульфатами щелочных металлов и аммония он образует квасцы M[Fe(SO₄)₂].

Сульфид Fe₂S₃ быстро разрушается на воздухе с образованием Fe(OH)₃ и S. Он растворяется в разбавленной HCl:



При сплавлении Fe₂S₃ с сульфидами щелочных металлов получают двойные соли типа M^I[FeS₂].

При нагревании металлического Ru в атмосфере хлора образуется устойчивый высший хлорид RuCl₃. Известен бромид рутения (III). Получен OsCl₃ – соединение со слабокислотными свойствами.

Соединения M(IV)

Эти соединения не характерны для семейства железа. Из соединений Fe(IV) описан неустойчивый феррат (IV) бария BaFeO_3 . Для Ru и Os известны оксиды MO_2 . Получены анионные комплексы Ru и Os типа $\text{M}_2[\text{MX}_6]$; (X – чаще всего галоген).

Соединения M(V)

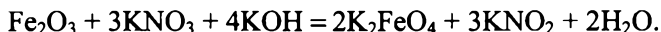
Эти соединения малохарактерны и немногочисленны. Наиболее известен темно-зеленый RuF_5 . Он образуется при нагревании порошка рутения в атмосфере фтора.

Соединения M(VI)

Наиболее характерны такие соединения для осмия и рутения. Оба металла при сплавлении со щелочами образуют *осматы* (VI) и *рутенаты* (VI) (соли осмиевой и рутениевой кислот): $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Рутенаты (VI) восстанавливаются до RuO_2 . Осматы (VI) окисляются до OsO_4 .

Для Ru и Os известны соединения типа $\text{M}_2^1(\text{MO}_2\text{X}_4)$, а также катионные комплексы типа $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$. Осмий и рутений реагируют при нагревании с фосфором, образуя *фосфиды* MP_2 . Из *галогенидов* известен только OsF_6 .

Для железа известны некоторые соли *железной* кислоты ферраты (VI). Свободная железная кислота H_2FeO_4 не получена. Не получен и соответствующий ей оксид (ангидрид) FeO_3 . При сплавлении Fe_2O_3 с KNO_3 и KOH образуется калийная соль железной кислоты:



Известны оксоферраты (VI) щелочных металлов – сильные окислители. При подкислении их растворов Fe(VI) восстанавливается до Fe(III). Аммиак окисляется ими до азота.

Соединения M(VII)

Такие соединения известны только для Ru. При пропускании хлора через раствор K_2RuO_4 образуется *перрутенат* калия KRuO_4 . При нагревании выше 200°C KRuO_4 переходит в K_2RuO_4 , т. е.

пентенаты (VI) и перрутенаты (VII) соотносятся как манганаты (VI) перманганаты (VII).

Соединения М(VIII)

Соединения со степенью окисления (VIII) известны только для Os и Ru. В атмосфере фтора осмий окисляется до оксида OsF_8 . Последний имеет сильные окислительные свойства. Водой он разлагается на HF и OsO_4 . OsO_4 – наиболее устойчивое соединение Os(VIII). Оно образуется при длительном хранении порошка Os на воздухе. Технически его получают нагреванием порошка Os в токе кислорода. RuO_4 можно получить обработкой раствора K_2RuO_4 избытком хлора. Оба оксида в воде растворимы, реакция раствора нейтральная. OsO_4 и RuO_4 малоустойчивы.

d-элементы 9 группы

9 группа содержит четыре *d*-элемента (табл. 21.12):

№ 27, кобальт Co (лат. *Cobaltum*, от нем. *Cobold* – домовый);

№ 45, родий Rh (лат. *Rhodium*, от греч. «родос» – роза);

№ 77, иридий Ir (лат. *Iridium*, от греч. «иридос» – из радуги);

№ 109, мейтнерий Mt (лат. *Meitnerium* – в честь физика Л. Мейтнер). Его свойства не изучены и здесь не рассматриваются.

В 9 группе, как и в восьмой, склонность элементов к проявлению высшей степени окисления возрастает сверху вниз. Наиболее характерны степени окисления: Co(II), Co(III); Rh(III); Ir(IV). Кобальт иногда проявляет степень окисления (II) в солях, а в комплексных соединениях он преимущественно трехвалентен. Максимальная степень окисления кобальта – (IV). По химическим свойствам эти элементы подобны элементам 8 группы. Металлы 9 группы отличаются устойчивостью по отношению к кислотам, тугоплавкостью, они обладают исключительными каталитическими свойствами. Характерной особенностью этих металлов является абсорбция различных газов, в том числе водорода. В химическом отношении эти металлы инертны. В компактном виде они нерастворимы в царской водке. При сплавлении с щелочами в присутствии окислителей образуют растворимые соединения. При обычных температурах на компактные металлы не действуют даже активные неметаллы. Некоторое взаимодействие идет при нагревании.

Кобальтовые руды встречаются редко: кобальтит (кобальтовый блеск) CoAsS и смальтит (кобальтовый шпейс) CoAs_2 . Однако кобальт содержится в медных, никелевых, серебряных, марганцевых, железных и полиметаллических рудах, из которых его получают в промышленности. Огромные запасы Co содержатся в глубинах земли. Кобальт используется значительно меньше, чем железо, но он – неизменная часть сплавов железа (сталей).

Таблица 21.12

**Константы, физические свойства и распространенность
d-элементов 9 группы**

Характеристика		Элемент		
		Co	Rh	Ir
Атомная масса		58,933	102,905	192,217
Внешний вид		Серебр., кубич.	Серебр.-бел., кубич.	Серебр.-бел., кубич., аморф.
Валентные электроны		$3d^7 4s^2$	$4d^7 5s^2$	$5d^7 6s^2$
ρ , г/см ³		8,80–8,90	12,41	22,42; 22,65
$t_{\text{пл}}$, °C		1495	1966	2410
$t_{\text{кип}}$, °C		2870	3727	4130
Электропроводность (Hg = 1)		10,8	19	16
Радиус атома, нм		0,125	0,134	0,135
Радиус иона, нм	Э^{2+}	0,078	—	0,089
	Э^{3+}	0,064	0,075	0,081
	Э^{4+}	–	0,065	0,065
Энергия ионизации $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$, эВ		7,87	7,46	9,1
Содержание в земной коре, мас. %		10^{-3}	10^{-7}	10^{-7}

Rh, Ir в природе встречаются почти в самородном состоянии в продуктах выветривания горных пород.

Кобальт получают обычно из полиметаллических руд. Пирометаллургическими методами выделяют Co_3O_4 , который затем восстанавливают до металла углем, водородом или термическим разложением ряда его соединений. Основное количество Co применяют для получения сплавов. Его также используют для гальванического (электролитического) покрытия деталей. Co обладает ферромагнитными свойствами.

Co, Rh и Ir по отношению к воздуху и воде очень устойчивы. Они заметно не реагируют даже с O_2 , Cl_2 , Br_2 и S, но при нагревании довольно энергично взаимодействуют с этими неметаллами. В мелкоизмельченном состоянии Co пирофорен. При высоких температурах Co, Rh и Ir образуют ряд соединений с Si, P, As, Sb, а также с Al.

Для кобальта известны оксиды Co(II), (III) и (IV) и соли – *кобальтиты*, или кобальтаты (IV). Co_2O_3 и CoO образуют соли типа CoX_3 и CoX_2 . Оба эти оксида образуют двойные соли типа шпинелей. Простых солей кобальта немного.

Соединения M(0)

Элементы 9 группы способны образовывать *карбонилы*. При нагреве тонкодисперсного кобальта в атмосфере CO образуется тетракарбонил кобальта $\text{Co}(\text{CO})_4$ в виде оранжевых кристаллов, которые разлагаются выше 50 °C. $\text{Co}(\text{CO})_4$ устойчив к неокисляющим кислотам. При отщеплении CO образуются $\text{Co}(\text{CO})_3$ или $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. $\text{Co}(\text{CO})_4$ растворяется в органических растворителях, при этом он образует димер – двухядерное соединение $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. С щелочами $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ образует карбонилгидрид, который при нагревании разлагается на $[\text{Co}(\text{CO})_3]_2$. Получены его соли с металлами и комплексными катионами. CO в карбониле кобальта может быть замещен на NO. Известен карбонилнитрозил кобальта $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ – желтая жидкость.

Родий при взаимодействии с монооксидом углерода образует $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$. Иридий при этом образует два карбонила: $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_4$.

Соединения М(I)

Таких соединений немного. Известны *нитрозокобальтат* (I) калия $K[Co(NO)_2]$ и *динитрозодитиосульфат* кобальта (I) $K_3[Co(NO)_2(S_2O_3)_2]$ – растворимые в воде кристаллы. Их можно получить из смеси $Na_2S_2O_3$ и соли соответствующего металла в атмосфере NO. Они довольно устойчивы. Кобальт (I) может образовать коричнево-черный *динитрозойодид* $Co(NO)_2I$. Формально одновалентен Co в соединениях $[Co(NO)_2]Cl$ $[Co(NO)_2]Br$, $[Co(NO)_2]I$ при условии электронейтральности NO.

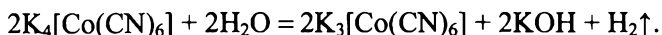
Для иридия известен *хлорид* $IrCl$. Его получают нагреванием металла в атмосфере хлора. Он неустойчив. Из производных карбониллов иридия получены *карбонилгалогениды* $Ir[Γ(CO)_3]$ и *карбонилгидрид* $Ir(CO)_4$. Известны производные $Rh(CO)_2Γ$ и $Ir(CO)_3Γ$.

Соединения М(II)

Такие соединения малохарактерны для родия и иридия, но распространены для кобальта. Известен *оксид* CoO – серо-зеленый. Он не растворим в воде, растворим в кислотах. CoO получают интенсивным прокаливанием карбоната в вакууме. CoO можно также получить накаливанием $Co(NO_3)_2$. Водород восстанавливает CoO до металла (при нагревании). Соответствующий *гидроксид* $Co(OH)_2$ можно получить косвенным путем – взаимодействием солей $Co(II)$ с щелочами. $Co(OH)_2$ медленно окисляется до бурокоричневого $Co(OH)_3$. Гидроксид $Co(OH)_2$ амфотерен, но его кислотные свойства более заметно выражены, при растворении его в избытке концентрированной щелочи образуются *кобальтиты*, или кобальтаты (II): $Na_2[Co(OH)_4]$ и $Ba_2[Co(OH)_6]$. Большинство солей $Co(II)$ способны присоединять до шести молекул NH_3 с образованием комплексных аммиакатов типа $[Co(NH_3)_6]Cl_2$.

Галогениды $Co(II)$ кристаллизуются из растворов с шестью молекулами воды. CoI_2 существует в двух формах: черная и желтая. $CoCl_2 \cdot H_2O$ хорошо растворяется в ацетоне. Кристаллогидраты $CoCl_2 \cdot xH_2O$ имеют различный цвет при изменении x . На этом основано использование «химического» гигрометра. С солями щелочных металлов галогениды $CoΓ_2$ образуют двойные соли типа $Na(CoCl_3)$ или $K_2(CoBr_4)$.

Цианиды Co(II) получают при добавлении KCN к растворам соответствующих солей. Обычно образуется цианид Co(CN)_2 , а при избытке $(\text{CN})^-$ – комплексные анионы $[\text{Co(CN)}_4]^{2-}$. При обработке Co(CN)_2 цианидом калия на холоду образуется $\text{K}_2[\text{Co(CN)}_4]$. В растворе при нагревании Co(II) окисляется до Co(III) .



Роданид Co(NCS)_2 выделяется из растворов в виде кристаллогидрата $\text{Co(NCS)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Сульфид* CoS в природе встречается в виде залежей. Кроме того, CoS может быть получен при нагревании смеси порошка кобальта с мелкоизмельченной серой – реакция идет очень энергично.

Из соединений Rh(II) известны только *монооксид* RhO и комплексный *сульфит* $\text{Na}_2[\text{Rh(SO}_3)_2]$. Из соединений Ir(II) получен *оксид иридия (II)* Ir_2O_2 и *карбонилгалогениды* $[\text{Ir(CO)}_2]\text{Г}_2$.

Соединения M(III)

Такие соединения характерны для всех металлов 9 группы. *Оксид* Co_2O_3 получают нагреванием $\text{Co(NO}_3)_2$. Он малоустойчив, с кислотами взаимодействует как сильный окислитель. При температуре $> 370^\circ\text{C}$ он начинает отщеплять кислород. Комплексные *цианиды* Co(III) получают взаимодействием солей Co(II) с KCN в присутствии сильных окислителей, например $\text{K}_3[\text{Co(CN)}_6]$. Получена свободная *кобальтсинеродистая* кислота $\text{H}_3[\text{Co(CN)}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Она является сильной трехосновной кислотой. Известны комплексная *аквасинеродистая* кислота $\text{H}[\text{Co(CN)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и ее соединения. При длительном нагревании кобальтсинеродистой кислоты $\text{H}_3[\text{Co(CN)}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получен цианид Co(CN)_3 . В тех же условиях $\text{H}[\text{Co(CN)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ обезвоживается и образует комплексы типа $\text{M}[\text{Co(CN)}_4]$.

Из *галогенидов* Co(III) наиболее устойчив CoF_3 . Его получают действием фтора на CoF_2 . Известны некоторые его комплексные соединения: $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ и $[\text{Co(NH}_3)_2]\text{F}_3$. Для Co(III) известны комплексные оксалаты, например аммонийная соль: $(\text{NH}_4)_3[\text{Co(C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Сульфат* Co(III) получают электролизом насыщенного раствора CoSO_4 в H_2SO_4 . С сульфатами щелочных металлов $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ образует темно-синие двойные соли типа квасцов. *Сульфид* Co_2S_3 получают сплавлением солей Co(II) с серой.

Соединения М(III) еще более характерны для родия и иридия. Гидроксиды $\text{Rh}(\text{OH})_3$ и $\text{Ir}(\text{OH})_3$ имеют слабовыраженные кислотные свойства. При нагревании они теряют воду, переходя в черные оксиды M_2O_3 . Кроме простых солей для Rh(III) и Ir(III) известно много комплексных соединений, особенно *аммиакатов*. В них М(III) содержится в катионе: $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$.

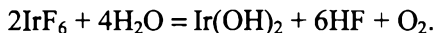
Из анионных комплексов Rh(III) и Ir(III) следует отметить *сульфаты* типа квасцов: $\text{M}[\text{M}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Еще более характерны и устойчивы анионные комплексы типа $\text{M}_3^I[\text{MX}_6]$, где X – Cl^- , NO_2^- , CN^- и др. К ним относится $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$. Из *цианистых* комплексов известны $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$. По свойствам они похожи на соответствующие ферраты и кобальтаты.

Соединения М(IV)

Такие соединения для металлов 9 группы малохарактерны. Для всех металлов известны *оксиды* MO_2 . Получен комплексный *фторид* $\text{K}_3(\text{CoF}_7)$. Оксид CoO_2 получен анодным окислением $\text{Co}(\text{OH})_3$. Для Rh и Ir получены анионные комплексы типа $\text{M}_2^I[\text{MX}_6]$ (X – чаще всего галоген): $\text{H}_2[\text{MCl}_6]$.

Соединения М(VI)

Для Co и Rh степень окисления (VI) неизвестна. Известны производные Ir(VI). При непосредственном взаимодействии иридия со фтором при нагревании образуется *фторид* IrF_6 . Это исключительно активное вещество, энергично реагирует с водой, окисляя ее:



Ir(VI) восстанавливается свободным хлором до Ir(III).

d-элементы 10 группы

В 10 группу входят три *d-элемента* (табл. 21.13):

№ 28, никель Ni (лат. *Niccolum*, от нем. *Nichol* – лукавый горный дух);

№ 46, палладий Pd (лат. *Palladium*, в честь астероида Паллады);

№ 78, платина Pt (лат. *Platinum*, пренебрежительное от исп. *Plata* – серебро, «серебришко»).

Таблица 21.13

**Константы, физические свойства и распространенность
d-элементов 10 группы**

Характеристика		Элемент		
		Ni	Pd	Pt
Атомная масса		58,6934	106,42	195,078
Валентные электроны		$3d^8 4s^2$	$4d^{10} 5s^2$	$5d^9 6s^1$
Внешний вид		Серебр., гексагон или кубич.	Серебр.- белый, кубич.	Серебр.- серый, кубич.
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$		1453	1552	1773,5
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$		2732	3140	3830
$\rho, \text{г/см}^3$		8,91	11,4; 12,02; 12,5	21,46
Электропроводность ($Hg = 1$)		14	10	10
Радиус атома, нм		0,124	0,137	0,138
Радиус иона, нм	Э^{2+}	0,074	0,088	0,090
	Э^{3+}	–	0,064	0,064
Энергия ионизации $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+, \text{эВ}$		7,64	8,34	8,9
Содержание в земной коре, мас. %		$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Ни в каком другом месте ПСЭМ сходство расположенных друг за другом элементов не выражено так ярко, как в 8, 9 и 10 группах. Особо близкие свойства имеют диады Ru–Os, Rh–Ir и Pd–Pt. В каждой группе склонность элементов к проявлению высшей степени окисления возрастает сверху вниз. В каждом горизонтальном ряду эта склонность убывает слева направо. Это особенно заметно при сравнении наиболее часто встречающихся валентностей:

	Fe(II, III)	Co(II, III)	Ni(II)
	Ru(IV)	Rh(III)	Pd(II)
↓	Os(VI, VIII)	Ir(IV)	Pt(IV)

←

Fe, Co и Ni очень сходны между собой. Общим их свойством является склонность проявлять степень окисления (II) в простых солях. Однако в отличие от железа и кобальта никель в простых солях трехвалентным не бывает. Склонность к степени окисления (I) увеличивается от Fe к Ni. В комплексных соединениях никель более устойчив в форме Ni(IV).

Основной никелевой рудой является пентландит $\text{FeS} \cdot \text{NiS}$. Много Ni содержится в медно-никелевых рудах. Это соединения никеля с серой, мышьяком и сурьмой: желтый никелевый колчедан NiS, красный никелевый колчедан NiAs, брейтгауптит NiSb, белый никелевый колчедан NiAs₂, герсдорфит NiAsS, ульманит NiSbS. Pd и Pt почти всегда встречаются исключительно в самородном состоянии в россыпях. Иногда встречаются крупные самородки. Встречается минерал сперилит PtAs₂.

Никель получают из медно-никелевых руд (сульфидных). Это сложный, многостадийный процесс. Вначале никель переводят в сульфид NiS. Сплавлением с SiO₂ и продувкой воздуха освобождаются от примесей железа, обжигом переводят сульфид в оксид NiO, который восстанавливают углем до металла. Особо чистый Ni получают электролитически из металла, электролитом служит раствор NiSO₄. 80 % никеля идет на сплавы и легирование сталей. Около 10 % Ni идет на никелирование изделий из других металлов. Никель обладает ферромагнитными свойствами.

Ni по отношению к воздуху и воде очень устойчив. Он заметно не реагирует даже с O₂, Cl₂, Br₂ и S. Но при нагревании он довольно энергично взаимодействует с этими неметаллами. Полученный в очень мелкоизмельченном состоянии Ni пирофорен. Pd и Pt отличаются устойчивостью по отношению к кислотам, тугоплавкостью, они обладают исключительными каталитическими свойствами. Палладий похож по свойствам на серебро, платина – на золото. Никель в соединениях преимущественно двухвалентен. Почти все соли никеля образуют комплексные соединения.

Оксиды Ni_2O_3 и NiO_2 обладают слабокислотным характером и образуют двойные оксиды с сильноосновными оксидами, например с BaO . Гидраты высших оксидов Ni разлагаются сильными кислотами с образованием солей Ni(II) . Характерной особенностью Ni , Pd и Pt является поглощение различных газов, в том числе водорода. Наиболее активны в этом отношении платина и особенно палладий. Палладий способен сорбировать до 700 объемов водорода (рис. 21.4).

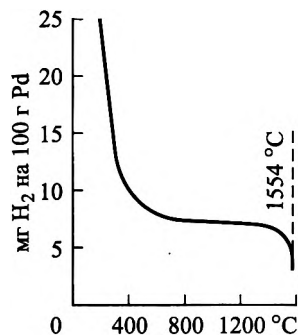


Рис. 21.4. Растворимость водорода в палладии

В химическом отношении Pd и Pt весьма инертны. В компактном виде Pd и Pt растворимы в царской водке. Pd , кроме того, растворяется в HNO_3 . При сплавлении со щелочами в присутствии окислителей они образуют растворимые соединения. При обычных температурах на Pd и Pt не действуют даже активные неметаллы. Некоторое взаимодействие идет при нагревании. По отношению к кислороду Pt устойчивее других металлов 10 группы.

Соединения M(0)

Химические связи в этих соединениях образуются по донорно-акцепторному механизму. *Тетракарбонил никеля* Ni(CO)_4 — бесцветная жидкость, $t_{\text{пл}} = -25\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 42\text{ }^\circ\text{C}$, образуется при пропускании CO при $50\ldots 100\text{ }^\circ\text{C}$ над мелкоизмельченным никелем. Ni(CO)_4 используют для никелирования металлов и как катализатор в органическом синтезе. На воздухе Ni(CO)_4 окисляется, при поджигании горит яркосветящимся пламенем. Смесь его с воздухом взрывоопасна. На него не действуют разбавленные кислоты и щелочи. Концентрированная HNO_3 разлагает его. При контакте с концентрированной H_2SO_4 он взрывает. При нагреве до $180\ldots 200\text{ }^\circ\text{C}$ без доступа воздуха он разлагается на Ni и CO . CO в карбониле Ni может быть замещен на NO . Для Ni(0) известны *цианидные* соединения типа $\text{K}_4[\text{Ni(CN)}_4]$, $\text{K}[\text{Ni(CN)(CO)}_3]$.

Палладий и платина карбонилы не образуют. Известно цианидное соединение формально нульвалентного палладия $\text{K}_4[\text{Pd(CN)}_4]$. По свойствам $\text{K}_4[\text{Pd(CN)}_4]$ похож на $\text{K}_4[\text{Ni(CN)}_4]$.

Соединения М(I)

Никель иногда проявляет степень окисления (I), например в $K_4[Ni_2(CN)_6]$. Это соединение присоединяет CO: $K_2[Ni(CN)_3(CO)]$. Соединениями Ni(I) можно считать $[Ni(NO)]Cl$, $[Ni(NO)]Br$ и $[Ni(NO)]I$. Восстановлением $K_2[Ni(CN)_4]$ металлическим калием в жидком аммиаке может быть получен *цианидный* комплекс Ni(I): $K_3[Ni(CN)_4]$. В растворе $K_2[Ni(CN)_3]$ в присутствии NO образуется оранжево-красное соединение $K_2[Ni(CN)_3NO]$, которое разлагается на $Ni(CN)_2$ и $Ni(CO)_4$. Можно получить *нитрозойодид* $[Ni(NO)]I$. Получены аналогичные нитрозобромид и нитрозохлорид Ni.

Известен *хлорид* $PtCl$. Его получают нагреванием Pt в атмосфере хлора. Он неустойчив. Для палладия известна соль $NH_4[Pd(CO)Cl_2]$.

Соединения М(II)

Известен *оксид* NiO . Он нерастворим в воде, растворим в кислотах. NiO получают прокаливанием карбонатов в вакууме. Водород восстанавливает его до металла (при нагревании). Соответствующий *гидроксид* $Ni(OH)_2$ можно получить только косвенным путем – взаимодействием солей Ni(II) с сильными щелочами. При этом образуется объемистый осадок $Ni(OH)_2$. По химическим свойствам $Ni(OH)_2$ амфотерен. *Никелиты*, или никелаты (II), образуются при взаимодействии $Ni(OH)_2$ с большим избытком сильной щелочи.

Галогениды Ni(II) кристаллизуются из растворов с 6 молекулами воды. *Цианид* $Ni(CN)_2$ образуется при добавлении KCN к растворам соответствующих солей. При избытке $(CN)^-$ образуются комплексные анионы $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Комплексные соли типа $Na_2[Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$ или $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ обезвоживаются. Сильные кислоты их разрушают с выделением $Ni(CN)_2$. *Роданид* $Ni(NCS)_2$ выделяется из растворов в виде кристаллогидрата $Ni(NCS)_2 \cdot 1,5H_2O$. Двойной *сульфат* $(NH_4)_2[Ni(SO_4)_2]$ служит для никелирования металлов. *Сульфид* Ni(II) в природе встречается в виде залежей. Кроме того, NiS может быть получен при нагревании смеси порошкообразных никеля и серы, реакция идет очень энергично.

Для палладия двухвалентное состояние наиболее устойчиво. Из соединений Pd(II) наиболее важны его оксид PdO и простые соли, окрашенные в различные оттенки коричневого цвета: PdF_2 , PdSO_4 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В растворе PdCl_2 восстанавливается до металла действием CO. Из соединений Pt(II) достаточно устойчивы комплексные соединения. Комплексные производные Pd(II) и Pt(II) многочисленны и разнообразны. Одно из наиболее устойчивых соединений – платиносинеродистая кислота $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

Платина в кислороде образует PtO , с сухим хлором при 250°C – PtCl_2 , это же соединение получается при взаимодействии платины с HCl в нормальных условиях. При красном калении в атмосфере фтора получен фторид PtF_2 . При нагреве с серой образуется сульфид PtS .

Соединения M(III)

Соединения Pd(III) неизвестны. Для Ni степень окисления (III) малохарактерна. Более распространены соединения Pt(III). Оксид Ni_2O_3 получают осторожным нагреванием $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. В этом случае содержание кислорода в конечном продукте меньше стехиометрического, т. е., видимо, образуется смешанный оксид $\text{NiO} \cdot \text{Ni}_2\text{O}_3 (\text{Ni}_3\text{O}_4)$. Оксид Ni(III) – сильный окислитель. Известны комплексные соединения Ni(III) различного состава, из них наиболее простое $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$.

При нагревании платины в атмосфере хлора до 400°C образуется хлорид PtCl_3 . Он растворяется в воде без разложения. Получены PtBr_3 , PtI_3 , $\text{Pt}(\text{CN})_3$, Pt_2O_3 , Pt_2S_3 и комплексные производные: катионные – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{OH}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_3$; анионный – $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_5]$.

Соединения M(IV)

Эти соединения малохарактерны для металлов 10 группы. Известно соединение $\text{M}^{\text{I}}[\text{NiO}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Получен комплексный фторид $\text{K}_2[(\text{NiF}_6)]$. Оксид NiO_2 образуется при окислении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ хлором и при взаимодействии NiCl_2 и H_2O_2 . Для Pd и Pt известны оксиды MO_2 .

Наиболее характерна степень окисления (IV) для платины. Получен гидроксид $\text{Pt}(\text{OH})_4$ – он растворим в кислотах и сильных

щелочах, т. е. обладает амфотерными свойствами. Платина (IV) образует катионные комплексы типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}_2$. Для Pd и Pt характерны анионные комплексы типа $\text{M}_2^+[\text{MX}_6]$; (X – чаще всего галоген). Из них наиболее устойчив *гексахлорплатинат* (IV) водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. При действии на раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ солей щелочных металлов выпадают желтые осадки хлорплатинатов.

Соединения M(VI)

Для Ni и Pd степень окисления (VI) неизвестна. Очень сложным путем получен оксид PtO_3 , он чрезвычайно неустойчив и отщепляет кислород при обычных условиях.

21.3. *d*-элементы 11–12 групп

У *d*-элементов 11 и 12 групп полностью заполнен $(n - 1)$ *d*-подуровень и их свойства во многом определяются внешними *s*-электронами. Поэтому данные элементы обладают наряду со свойствами, общими для *d*-элементов, некоторыми свойствами, характерными для щелочных и щелочно-земельных металлов.

d-элементы 11 группы

В 11 группу входят три *d*-элемента (табл. 21.14):

№ 29, медь Cu (лат. *Cuprum*, от названия о. Кипр, где добывали медь);

№ 47, серебро Ag (лат. *Argentum*, серебро; рус. «серебро» – от др. ассирийского «сарпу» – металл Луны);

№ 79, золото Au (лат. *Aurum*, золото).

Элементы 11 группы идут непосредственно за элементами 10 группы: никелем, палладием и платиной и по химическим свойствам очень напоминают эти металлы. Из-за высокой химической стойкости золота и серебра их называют благородными металлами. Однако Cu, Ag и Au имеют некоторые свойства, общие с щелочными металлами, в частности, они проявляют степень окисления (I). Но в отличие от щелочных металлов соединения Cu(I), Ag(I) и Au(I) труднорастворимы, образуют прочные комплексы; в водных растворах ионы Cu^+ и Au^+ практически не существуют. Ag(I) может образовывать растворимые простые соли (AgNO_3 , Ag_2SO_4). Cu, Ag и Au

стоят в конце ряда напряжений. Cu, Ag, Au – ярко выраженные комплексообразователи. Оксиды Ag, Au в воде практически не растворяются, а слабо растворимый $\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеет амфотерные свойства.

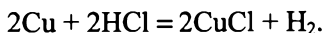
Медь и серебро чаще всего встречаются в природе в виде сернистых соединений и, как правило, вместе с сернистыми рудами других металлов. Из минералов меди промышленное значение имеют медный колчедан CuFeS_2 и медный блеск Cu_2S . Реже встречается куприт Cu_2O , малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Из серебряных минералов распространен аргентит (Ag_2S). Он чаще всего находится в виде примеси к сернистым рудам Rb, Zn и Cu. Золото в природе встречается чаще всего в самородном состоянии.

Таблица 21.14

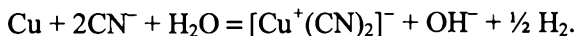
**Константы, физические свойства и распространенность
d-элементов 11 группы**

Характеристика	Элемент		
	Cu	Ag	Au
Атомная масса	63,546	107,868	196,967
Валентные электроны	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
Радиус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Радиус иона Э^+ , нм	0,098	0,113	0,137
Внешний вид	Красный, кубич.	Бел., серебр., кубич.	Желтый блест., кубич.
ρ , г/см ³	8,92; 9,0; 8,94	10,5	19,3
Твердость (шкала Моора)	3,0	2,7	2,5
$t_{\text{пл}}$, °C	1083,4	961,93	1064
$t_{\text{кип}}$, °C	2567	2212	2807
Электропроводность (Hg = 1)	57	59	35
Энергия ионизации, эВ:			
$\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$	7,73	7,58	9,23
$\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^{2+}$	20,29	21,49	20,5
$\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^{3+}$	36,8	34,8	43,5
Содержание в земной коре, мас. %	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$

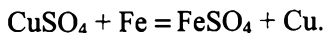
Медь в обычных условиях мало подвергается воздействию сухого воздуха. При сильном нагреве переходит в Cu_2O , при более высоком давлении кислорода – в CuO . С влажным Cl_2 и с другими галогенами реагирует при обычной температуре, взаимодействует с серой и селеном. При нагреве реагирует с N_2O и NO , образуя Cu_2O , а с NO_2 – CuO . С углеродом не взаимодействует, может реагировать с ацетиленом C_2H_2 . С молекулярным водородом медь не реагирует, с атомарным водородом медь образует неустойчивый твердый гидрид CuH . Медь сплавляется с металлами, при этом образуются интерметаллиды. С разбавленной HNO_3 медь образует $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, с горячей концентрированной H_2SO_4 – CuSO_4 . В отсутствие воздуха не реагирует с разбавленными H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH . При нагреве газообразный HCl образует с медью CuCl :



В концентрированных растворах щелочных цианидов медь растворяется с выделением водорода и образованием анионного цианидного комплекса:



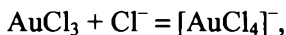
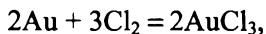
Медь в промышленности получают двумя основными способами. При пирометаллургическом способе сульфид меди обжигают для удаления основной части серы. Затем в смеси с флюсами переплавляют в печах. Cu_2S и FeS сплавляются в «штейн». «Штейн» обжигают при продувании воздуха, а в конверторе остается «черновая медь» (95...98 % Cu). Из оксидных руд получают Cu восстановлением углем. При гидрометаллургическом способе руду обрабатывают водой (для удаления растворимых соединений), затем – растворами серной кислоты, аммиака и т. п. Получаются растворы солей меди. Из растворов металлическую медь выделяют либо электролизом, либо действием металлического железа:



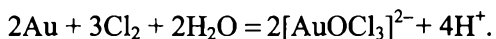
Основные потребители меди – электротехника и металлургия для приготовления различных сплавов. Кроме того, медь и ее соеди-

нения широко используют в химии, в сельском хозяйстве, в стекольной промышленности, в производстве минеральных красок.

Золото – ярко выраженный благородный металл и практически не изменяется даже во влажном воздухе. Сухие галогены действуют на золото только с поверхности. Со фтором оно соединяется при 300...400 °С. Водные растворы хлора окисляют золото уже при обычной температуре за счет образования комплексного иона тетрахлораурата:



а при недостатке ионов хлора образуются комплексные оксотрихлораурат-ионы:



Золото легко растворяется в царской водке:

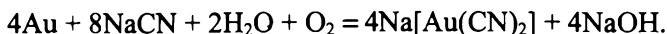


Еще легче золото растворяется в присутствии цианид-ионов и кислорода воздуха:

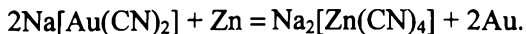


Этот процесс лежит в основе извлечения золота из породы. Щелочи даже в расплаве на золото не действуют. В отсутствие сильных окислителей на золото не действуют H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и другие кислоты. Золото растворяется в селеновой кислоте и в концентрированной H_2SO_4 в присутствии сильных окислителей (HNO_3 , HIO_4 , MnO_2) с образованием «золотого раствора», при действии на который воды выпадает $\text{Au}(\text{OH})_3$.

Золото добывают различными способами: 1) отмывка – вода уносит более легкие горные породы, золото оседает; 2) ртутный способ – золотоносную породу обрабатывают ртутью; полученную амальгаму «перегоняют» – ртуть отгоняется, золото остается в перегонном аппарате; 3) цианидный способ позволяет полностью извлекать золото из самых бедных пород – размолотую золотоносную породу на воздухе обрабатывают сильно разбавленным раствором NaCN , золото переходит в раствор:



При действии на раствор металлического Zn выделяется золото:



Много золота идет на драгоценности и позолоту. Золото используется в электронике и космической технике. Соединения золота применяют в фотографии, медицине (лечение туберкулеза) и в аналитической химии. По электропроводности оно занимает третье место после Ag и Cu, и его используют в ЭВМ как проводник и припой. Соединения золота оказались активными катализаторами сильно экзотермических уникальных реакций, например: $\text{O}_2 + \text{O} = \text{O}_3$; $\text{O}_3 + \text{O} = 2\text{O}_2$. Разрабатываются проекты стратосферных реактивных самолетов, использующих энергию этой реакции в озоновом слое.

Серебро – благородный металл с красивым белым цветом и блеском, легко полируется. Из всех металлов обладает наибольшей электро- и теплопроводностью. С золотом и палладием серебро образует твердые растворы в любых соотношениях, с медью наблюдается ограниченная растворимость. С ртутью образует амальгамы: Ag_3Hg_4 , Ag_3Hg_2 , Ag_3Hg . С кислородом серебро не взаимодействует, но при высокой температуре поглощает его (рис. 21.5). При охлаждении вновь выделяет кислород с эффектом разбрызгивания. Озон окисляет серебро при 240°C с образованием AgO черного цвета. Большая часть серебра добывается из сернистых руд Pb, Zn и Cu, содержащих примеси Ag.



Рис. 21.5. Растворимость кислорода в серебре:

V – объем кислорода, приходящийся на 1 объем серебра

Серебро обладает сильными бактерицидными свойствами. Ион Ag^+ убивает болезнетворные микробы при концентрации $2 \cdot 10^{-11}$ моль/л. На этом основано получение «святой воды». В Древнем Египте серебром лечили раны. Серебро используют для выделки разменной монеты, украшений и домашней утвари, в химических лабораториях и химическом производстве для изготовления частей

аппаратуры, тиглей. Много серебра идет на производство кино- и фотопленки и бумаги. Применяется Ag в медицине, в электротехнике и электронике.

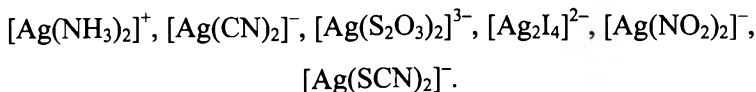
Все три элемента способны проявить степень окисления (I), из них одновалентные соединения наиболее характерны для серебра. Для меди более характерна степень окисления (II). Для Ag и Au состояние (II) не свойственно. Все три элемента проявляют степень окисления (III), причем она наиболее характерна для золота. Золото способно иметь степень окисления (V). С кремнием, фосфором, теллуром медь образует соединения типа интерметаллидов.

Почти все соединения серебра производятся из Ag(I). Только в исключительных случаях образуются соединения Ag(II) и совсем редко – Ag(III). Золото в соединениях бывает трехвалентно, реже – одновалентно и еще реже – пятивалентно. Наиболее устойчивы соединения Au(III), но они разлагаются под действием восстановителей или при нагревании.

Наиболее характерна для меди, серебра и золота легкая восстановливаемость из солей до металла. В соответствии с положением в ряду напряжений легче всего восстанавливается Au, труднее – Cu. Хотя медь не соединяется непосредственно с углеродом, но соединения меди (I) и (II) взаимодействуют с ацетиленом, образуя карбиды Cu_2C_2 или CuC_2 соответственно. Значительно легче идет взаимодействие с галогенами. По отношению к щелочам Cu, Ag и Au весьма устойчивы.

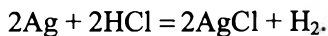
Соединения M(I)

Одновалентное состояние наиболее характерно для серебра. Труднорастворимые в воде соли Ag(I) растворяются при добавлении таких веществ, как аммиак, цианид калия, тиосульфат натрия – за счет образования *комплексных* ионов серебра как *катионных*, так и *анионных*:

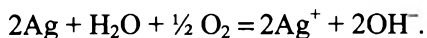


Почти все соединения Ag^+ постепенно распадаются на свету. Под действием влажного H_2S серебро чернеет с образованием *сульфида* Ag_2S . Свободные галогены медленно соединяются с се-

ребром при обычной температуре. Водные растворы бескислородных кислот не действуют на серебро в отсутствии воздуха. При красном калении HCl взаимодействует с серебром:



В воде, содержащей кислород, серебро частично растворяется



С водой M_2O почти не реагируют, лишь в небольших количествах образуются *гидроксиды*, являющиеся основаниями средней силы. MOH частично растворимы в крепких растворах щелочей, что говорит об их некоторой амфотерности. MOH обычно получают действием щелочей на соли одновалентных Cu, Ag, Au. Гидроксиды отщепляют воду при нагревании:



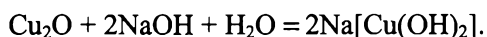
Соединения Cu(I), например Cu_2O , Cu_2S и соли CuI , в воде практически не растворяются, однако часто их растворение идет за счет комплексообразования. Искключительной способностью растворов солей Cu(I) является растворение в них CO за счет образования карбонильных катионных комплексов $[\text{Cu}(\text{CO})_n]^+$.

Из соединений Au(I) наиболее важны *сульфид* Au_2S , *галогениды* AuI и комплексные *анионы*. В водных растворах соединения Au(I) неустойчивы. Даже труднорастворимый AuCl разлагается водой:

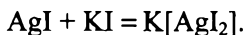
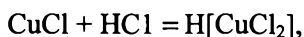


Комплексные соединения Au(I) в водных растворах устойчивы, например $\text{M}^I[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Комплексные гидроксиды типа $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ по силе приближаются к щелочам.

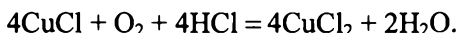
Кислотная природа бинарных соединений M(I) проявляется при взаимодействии их с основными соединениями. При этом образуются *купраты*, *аргентаты* и *аураты*:



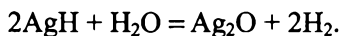
Галогениды МГ растворяются в крепких растворах галогеноводородных кислот или галогенидов:



Из комплексов М(І) наиболее устойчивы *цианидные* производные: $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Большинство соединений Cu(І) и Au(І) окисляются кислородом воздуха:



При действии атомарного водорода на Ag образуется *гидрид* AgH, при контакте с водой он мгновенно разлагается:

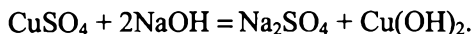


Таким же путем можно получить нестойкий AuH. Гидрид Cu в *жидком* виде при нагревании отщепляет водород, который воспламеняется на воздухе.

С азотом эти металлы непосредственно не соединяются. При действии аммиака на CuF_2 при 200 °С образуется *нитрид* Cu_3N . Ag_3N образуется в аммиачных растворах солей Ag (черный осадок). Он чрезвычайно взрывчат. *Карбиды* Ag_2C_2 и Cu_2C_2 можно получить действием ацетилена на аммиачные растворы солей Ag и Cu. Они также чрезвычайно взрывоопасны.

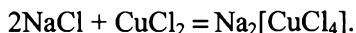
Соединения М(II)

Черный *оксид* меди (II) CuO встречается в природе. В технике его получают прокаливанием Cu на воздухе. В кислотах он растворяется, образуя медные соли соответствующих кислот. Водород восстанавливает CuO до металла. Это же происходит при *накаливании* CuO с углем. *Гидроксид* $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется при действии щелочей на растворы солей Cu(II):



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеет слабоосновный характер. С кислотами он образует соли, которые хорошо растворимы. С солями щелочных ме-

таллов соли Cu(II) дают двойные соединения, в которых медь входит в состав анионного комплекса:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании в крепких растворах щелочей образует *гидроксокупраты* (II) $\text{M}^{\text{I}}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$. Анионные комплексы Cu(II) известны с карбонат-, сульфат- и другими ионами. Большинство из этих комплексов в растворе неустойчивы. Устойчив катионный комплекс *тетрааммиаката* меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ яркосинего цвета. Он образуется при добавлении аммиака к растворам солей Cu^{2+} . Эту реакцию используют в аналитической химии для количественного определения соединений Cu(II). Для Cu(II) характерны анионные комплексы – купраты (II).

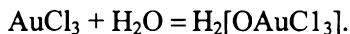
Галогениды Cu выделяются из растворов в виде кристаллогидратов $\text{Cu}\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. CuF_2 и CuCl_2 разлагаются на $\text{CuI} + \text{I}_2$ при 900 и 950 °С соответственно. CuI_2 разлагается уже при обычной температуре. Галогениды меди (II) в избытке щелочных галогенидов образуют галогенокупраты (II) типа $\text{M}^{\text{I}}[\text{CuI}_3]$ или $\text{M}^{\text{II}}[\text{CuI}_4]$. *Сульфат* CuSO_4 – исходный продукт для получения других соединений меди. Применяется как антисептик для борьбы с вредителями сельского хозяйства и в производстве минеральных красок. В технике его получают обработкой серной кислотой отходов металлургической меди. С сульфатами щелочных металлов и аммония CuSO_4 образует комплексные соли типа $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Нитрат* Cu(II) выделяется в виде расплывающегося на воздухе кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При прокаливании образуется $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. *Карбонат* CuCO_3 не получен. При взаимодействии Cu^{2+} и CO_2 выпадают в осадок основные соли, которые встречаются в природе: малахит $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, азурит $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$. *Сульфид* CuS образуется при взаимодействии ионов Cu^{2+} и S^{2-} в слабокислотной среде. В присутствии влаги он окисляется с образованием медного купороса.

Из соединений Ag(II) получен *фторид* AgF_2 и комплексные соли, например производное пиридина $[\text{Ag}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4](\text{NO}_3)_2$ – очень сильный окислитель. AgF_2 можно получить действием фтора на высокодисперсный порошок Ag. Вода его быстро разлагает с образованием AgF , HF , O_2 и O_3 . Соединений Au(II) немного. При действии сухого хлора на порошок Au образуется *хлорид* AuCl_2 . Известны соединения с эмпирической формулой AuO , AuSO_4 .

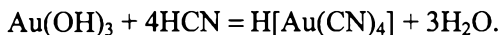
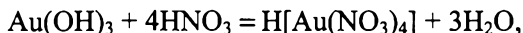
Соединения М(III)

Трехвалентное состояние наиболее характерно для золота. Из *галогенидов* AuCl_3 получают действием избытка хлора на порошок золота при 200°C . Известны фторид и бромид золота (III). *Оксид* Au_2O_3 получают косвенным путем. Это нерастворимый в воде порошок. При нагревании отщепляет кислород. При действии сильных щелочей на AuCl_3 в осадок выпадает красно-бурый *гидроксид* $\text{Au}(\text{OH})_3$, амфотерное соединение. Его кислотная функция выражена сильнее основной. Соли $\text{Au}(\text{OH})_3$ (аураты) образуются при его растворении в сильных щелочах, например $\text{KAuO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{AuO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Соли, отвечающие основной функции $\text{Au}(\text{OH})_3$, получают растворением $\text{Au}(\text{OH})_3$ в сильных кислотах; эти соли известны только в виде комплексных соединений. При растворении AuCl_3 в воде образуется комплексная *аквазолотохлористая* кислота:



Аналогично происходит растворение $\text{Au}(\text{OH})_3$ в HNO_3 и HCN :

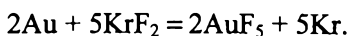


В присутствии солей щелочных металлов эти кислоты образуют *комплексные* соли: нитратоаурат натрия $\text{Na}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$, сульфатоаурат калия $\text{K}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$, цианоаурат лития $\text{Li}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ и т. д.

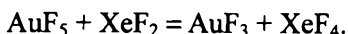
Из соединений $\text{Cu}(\text{III})$ и $\text{Ag}(\text{III})$ известны *фторпроизводные*: гексафторкупрат калия $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$, тетрафтораргентат калия $\text{K}[\text{AgF}_4]$. При окислении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде получают *оксокупраты* (III) типа KCuO_2 и *гидроксокупраты* типа $\text{K}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$. Известны комплексные *йодаты* $\text{K}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]$, *теллураты* $\text{Na}_9[\text{Cu}(\text{TeO}_6)_2]$ и др.

Соединения Au(V)

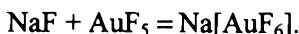
Соединения (V) известны только для золота. Взаимодействием золота и фторида криптона получен *пентафторид* золота:



Это очень сильный окислитель, он окисляет даже XeF_2 :



AuF_5 проявляет кислотные свойства. С основными фторидами он образует фтораураты:



Известны соединения $\text{XeF}_5[\text{AuF}_6]$; $\text{O}_2[\text{AuF}_6]$, $\text{XeF}[\text{AuF}_6]$

d-элементы 12 группы

В 12 группу входят три *d*-элемента (табл. 21.15):

№ 30, цинк Zn (лат. *Zinkum* – «белый налет»);

№ 48, кадмий Cd (лат. *Cadmium* – от минерала «кадмей»);

№ 80, ртуть Hg (лат. *Hydrargyrum* – от греч. «гидрос» – жидкость и «аргирос» – неподвижный, нетекучий).

Zn, Cd и Hg – полные электронные аналоги, у них полностью заполнен $(n-1) d^{10}$ подуровень. Поэтому они проявляют сходство с *p*-элементами больших периодов.

Значения третьих энергий ионизации очень высокие, поэтому Zn, Cd и Hg проявляют степень окисления (II). Для ртути характерно образование группировки $(\text{Hg}_2)^{II}$, или $(-\text{Hg} - \text{Hg}-)$, с ковалентной связью атомов. В таких соединениях ртуть имеет формальную степень окисления (I). Zn и Cd в некотором отношении близки по свойствам к Mg. Общим для всех элементов 12 группы являются сравнительно низкие $t_{\text{пл}}$ и относительно высокая летучесть, причем Hg даже при обычных условиях находится в жидком состоянии и имеет высокую упругость паров (табл. 21.16). Тенденция к потере электрона падает от Zn к Hg. В ряду напряжений Zn и Cd стоят перед водородом, а Hg – позади него. Гидроксиды этих металлов имеют слабоосновный характер. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ амфотерен. Некоторую амфотерность проявляет и $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Элементы 12 группы образуют твердые соединения с водородом MH_2 , которые получают косвенным путем и легко разлагаются: ZnH_2 – при 90 °C, CdH_2 при –20 °C, а HgH_2 – при –125 °C.

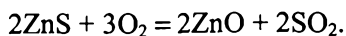
Таблица 21.15

Константы и распространенность d-элементов 12 группы

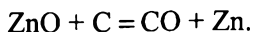
Характеристика	Элемент		
	Zn	Cd	Hg
Атомная масса	65,39	112,42	200,59
Валентные электроны	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Радиус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Условный радиус иона Э^{2+} , нм	0,083	0,099	0,112
Энергия ионизации, ЭВ:			
$\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$	9,39	8,99	10,44
$\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+}$	17,96	16,90	18,8
$\text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+}$	39,7	37,5	32,4
Содержание в земной коре, мас. %	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$

Важнейшие минералы: цинковая обманка ZnS , смитсонит ZnCO_3 (галмей), гринокит CdS , киноварь HgS , самородная ртуть.

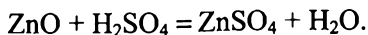
Процесс промышленного получения Zn из сульфида состоит из двух стадий. Сначала сульфид переводят в оксид:



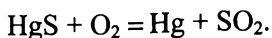
Затем оксид восстанавливают углем:



При получении цинка из оксида ZnO иногда используют электролиз. Для этого оксид растворяют в серной кислоте:



Из водного раствора ZnSO_4 электролизом осаждают Zn. Ртуть из киновари получают в одну стадию, так как HgS при высоких температурах разлагается на элементы. Общая реакция получения Hg:



Кадмий выделяют из цинковой пыли в процессе получения цинка. Его производят также электролитическим способом одновременно с цинком.

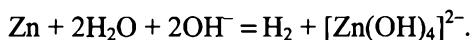
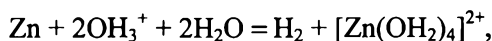
Все эти металлы химически довольно активны. Во влажном воздухе они постепенно покрываются пленками оксидов и теряют блеск.

Таблица 21.16

Физические свойства d-элементов 12 группы

Свойство	Элемент		
	Zn	Cd	Hg
Внешний вид	Голубовато-белый, гексагон.	Серебр.-белый, гексагон.	Серебр. жидкость, тв.-тригон.
ρ , г/см ³	7,1; 7,14	8,7; 8,65	13,55
$t_{\text{пл}}$, °C	419,88	320,9	-38,86
$t_{\text{кип}}$, °C	907	765	356,6
Электропроводность (Hg = 1)	16	13	1

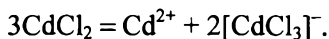
В сухом воздухе все эти металлы хорошо сохраняются. При нагревании на воздухе Zn и Cd сгорают до оксидов MO. Ртуть медленно окисляется без горения. В ряду Zn – Cd – Hg химическая активность снижается. Zn – наиболее активный металл. Он растворяется в кислотах в обычных условиях и в щелочах при нагревании с образованием аква- и гидроксокомплексов соответственно:



В водных растворах содержатся бесцветные ионы Zn^{2+} . В щелочной среде цинк переходит в раствор в виде гидроксоцинкат-ионов: $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$. Соответствующие соли называются *цинкатами* (*гидроксоцинкатами*): тригидроксоцинкат $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$, тетрагидроксоцинкат $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ и гексагидроксоцинкат $\text{M}_2^{\text{II}}[\text{Zn}(\text{OH})_6]$. Цинк дает также комплексные *катионы* при присоединении к Zn^{2+} нейтральных молекул, например NH_3 . Большинство нерастворимых в

воде соединений Zn растворяются в водных растворах аммиака с образованием соединений типа: дихлорид *диаммиаката* цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$; дихлорид тетрааммиаката цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; дихлорид гексааммиаката цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Для цинка известно много основных солей, например $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$.

Cd в щелочах практически не растворяется, в кислотах растворяется менее энергично, чем Zn. Кадмий всегда двухвалентен. У солей кадмия сильна склонность к комплексообразованию. Особенно прочна связь кадмия с галоген-ионами. Такие соединения в воде диссоциируют не полностью и образуют *аутокомплексы*:

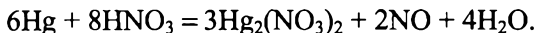


При упаривании таких растворов образуются комплексные соли типа $\text{M}^1[\text{Cd}\Gamma_3]$, $\text{M}_2^1[\text{Cd}\Gamma_4]$ и $\text{M}_4^1[\text{Cd}\Gamma_6]$. Ионы Cd^{2+} способны присоединять нейтральные молекулы, например NH_3 . Соли кадмия растворяются в водных растворах аммиака с образованием ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Ртуть растворяется в кислотах, которые являются сильными окислителями. При этом образуются как соединения Hg(II), так и Hg(I). При действии на ртуть концентрированной HNO_3 образуется *нитрат* ртути (II):



а при действии разбавленной HNO_3 – нитрат ртути (I):



Ртуть образует эмульсии при растирании с жиром. При сильном встряхивании ртуть можно превратить в черный порошок. Ртуть легко образует коллоидный раствор. На воздухе не окисляется. При $t_{\text{кип}}$ она постепенно превращается на воздухе в оксид. При более сильном нагреве оксид снова разлагается. Во влажном воздухе ртуть покрывается пленкой оксида. Ртуть энергично соединяется с хлором. С фосфором она не взаимодействует даже при нагреве, растворяется в расплавленном фосфоре. В царской водке ртуть растворяется с образованием хлорида. В соляной и в разбавленной серной кислотах ртуть не растворяется. В ряду напряжений она стоит далеко после водорода, большинство металлов вытесняют ее из растворов.

Zn и Cd очень активно взаимодействуют с концентрированными HNO_3 и H_2SO_4 . Азотную кислоту цинк восстанавливает до иона аммония:



Zn и Cd взаимодействуют с серой очень энергично при нагревании. Ртуть с мелкоизмельченной серой соединяется на холоду при растирании в ступке. Аналогично реагируют эти элементы и с галогенами: ртуть реагирует в обычных условиях, а Zn и Cd требуют подогрева. Zn, Cd и Hg образуют сплавы друг с другом и с другими металлами. Особое место занимают сплавы ртути с металлами – *амальгамы*. Эти сплавы обычно жидки или тестообразны. На легком образовании амальгам основано извлечение золота и серебра из горных пород. С некоторыми металлами ртуть в амальгамах образует ковалентные связи: KHg_9 , K_2Hg_3 , KHg_3 , KHg_2 , KHg .

Большая часть цинка идет на изготовление оцинкованного железа. В атмосферных условиях на поверхности цинка образуется прочный слой основного карбоната цинка $[\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2]$. Этот слой хорошо защищает поверхность железных изделий от коррозии. В больших количествах цинк расходуется на гальванические элементы. Цинк используют для извлечения серебра из свинца и для осаждения золота в цианидном методе. Цинк входит в состав латуней: желтая и красная латунь (сплав Zn и Cu), белая латунь (сплав Zn, Al и Cu). Некоторые соединения Zn служат красками: литопон (смесь BaS и ZnSO_4) и цинковые белила (ZnO). ZnO широко применяют для приготовления замазок и сургуча, как наполнитель для белой резины и в косметических средствах.

Наибольшее количество ртути потребляется в электротехнике, медицине и для получения высокого вакуума. Много ртути идет на изготовление термометров, U-образных манометров. Основное потребление кадмия – в производстве щелочных аккумуляторов, в изготовлении типографских шрифтов, в подшипниках, в изготовлении медных проводов высокой прочности. Кадмий иногда применяют как антикоррозионное защитное покрытие металлов.

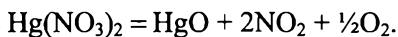
Соединения M(II)

Степень окисления (II) для Zn и Cd единственно устойчивая. Большинство солей Hg(II) получают из HgO растворением его в

кислотах. Соли Hg(II) с кислотами склонны образовывать основные соли. Большинство солей Hg(II) растворимы, гидролизуются и имеют сильнокислотную реакцию. Слабо гидролизуются цианид, роданид, хлорид и бромид. Соли Hg(II) склонны к комплексообразованию.

Оксиды ZnO, CdO, HgO могут быть получены при нагревании металлов в атмосфере кислорода. ZnO и CdO в технике получают сжиганием металла. HgO выпадает в виде желтого осадка при действии избытка щелочи на раствор хлорида или нитрата.

При нагревании нитрата Hg(II) образуется HgO (красный преципитат):



В воде оксиды ZnO, CdO, HgO нерастворимы, в кислотах растворяются, образуя соли. В ряду ZnO – CdO – HgO устойчивость оксидов уменьшается. Из *пероксидов* известны гидропероксид цинка $\text{ZnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Возможно получение CdO_2 . Пероксид ртути HgO_2 образуется при взаимодействии HgCl_2 с H_2O_2 и K_2CO_3 в среде спирта.

При действии сильных щелочей на растворы солей Zn и Cd образуются *гидроксиды* $\text{Э}(\text{OH})_2$. Гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ растворяется в щелочах с образованием цинкатов – например K_2ZnO_2 . В кислотах $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ растворяются с образованием соответствующих солей. При действии сильных щелочей на соли ртути (II) выделяется не гидроксид, а HgO. HgO в щелочах нерастворим, а с кислотами образует соли. *Цинкаты* в водном растворе сильно гидролизуются и существуют только при избытке щелочи. Некоторые из цинкатов получены в твердом состоянии: $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$; $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$; $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$. Цинкаты могут быть получены сплавлением ZnO с оксидами других металлов.

Кислотная функция $\text{Cd}(\text{OH})_2$ выражена очень слабо. *Кадматы* могут быть получены длительным кипячением взвеси $\text{Cd}(\text{OH})_2$ с концентрированной щелочью. Получены гидроксокадматы $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ и Sr_2 (или Ba_2) $[\text{Cd}(\text{OH})_6]$. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в растворах *аммиака* образуют *катионные* комплексы $[\text{M}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$. Соединения Hg(II) с аммиаком образуются в растворах аммиака только при его избытке: $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)^2$. Типично для ртути образование соединений с замещением водорода в NH_3 :

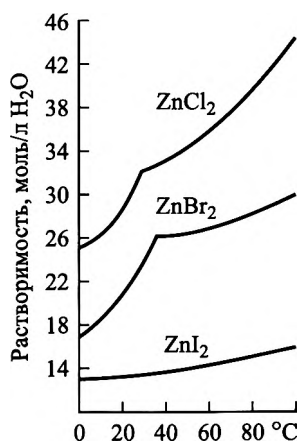


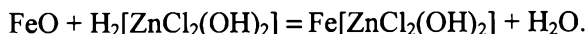
Рис. 21.6. Растворимость галогенидов цинка в воде (моль/л H_2O)



Галогениды $\text{M}(\text{II})$ изучены для всех элементов 12 группы. Галогениды склонны к образованию двойных и основных солей. Двойные галогениды образуются с галогенидами щелочных и щелочно-земельных металлов: $\text{K}_2[\text{ZnCl}_4]$ или $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$. Известны более сложные соединения, например $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Из всех галогенидов наибольшее применение находят ZnCl_2 и HgCl_2 (сулема). Галогениды цинка, особенно ZnCl_2 , хорошо растворимы в воде (рис. 21.6). ZnCl_2 применяют в синтезе красителей, в ситцепечатании. Концентрированный раствор ZnCl_2 растворяет целлюлозу и

его применяют для изготовления водостойких пергамента и фибры. Крепкие растворы ZnCl_2 имеют кислотную реакцию и образуют с водой комплексные кислоты типа $\text{H}[\text{ZnCl}_2(\text{OH})]$ или $\text{H}_2[\text{ZnCl}_2(\text{OH})_2]$.

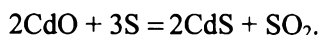
На этом основано применение при пайке металлов «травленной соляной кислоты», т. е. концентрированного раствора ZnCl_2 . Эта «травленная соляная кислота» очищает поверхность пайки от оксидов металлов:



Водный раствор сулемы HgCl_2 служит сильным антисептиком в медицине.

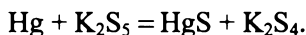
Нитраты $\text{M}(\text{II})$ растворимы в воде. Они выделяются из растворов в виде кристаллогидратов: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Сульфаты* $\text{M}(\text{II})$ выделяются в виде кристаллогидратов: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{HgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Сульфаты Zn и Cd образуют с солями других металлов комплексные соединения типа *шенитов*: $\text{M}_2^I[\text{M}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. HgSO_4 в этих условиях дает более сложные комплексы типа $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ZnSO_4 применяется в медицине, в ситцепечатании, в производстве красок.

Карбонаты характерны для Zn и Cd. В природе встречается ZnCO_3 – минерал галмей. При нагревании карбонаты отщепляют CO_2 . Карбонат Hg неизвестен, но можно получить основные карбонаты. *Сульфиды* Zn и его аналогов встречаются в виде минералов: ZnS – цинковая обманка; CdS – гринокит. В технике CdS получают при пропускании H_2S через растворы солей кадмия. Можно получить CdS прокаливанием CdO с серой:

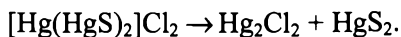


Сульфид ZnS способен фосфоресцировать под действием рентгеновского излучения. Поэтому им покрывают экраны в рентгено-технике.

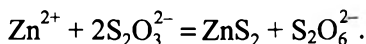
Сульфид HgS известен в черной форме и в красной (природная киноварь). В технике красный HgS получают нагреванием ртути в концентрированном растворе пентасульфида калия:



При обработке HgS концентрированной H_2SO_4 или HCl образуются нерастворимые вещества $[\text{Hg}(\text{HgS})_2]\text{SO}_4$ или $[\text{Hg}(\text{HgS})_2]\text{Cl}_2$. При нагревании $[\text{Hg}(\text{HgS})_2]\text{Cl}_2$ можно получить *персульфид* ртути HgS_2 :



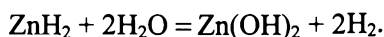
При кипячении соли Zn^{2+} с крепким раствором тиосульфата можно получить сульфид Zn:



Непосредственно с водородом Zn, Cd и Hg не взаимодействуют. *Гидрид* ZnH_2 получается при взаимодействии ZnI_2 с LiAlH_4 :



При нагревании до 90°C он разлагается на элементы. С водой реагирует:



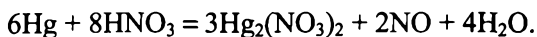
Подобными способами получают CdH_2 и HgH_2 :



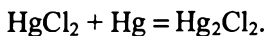
Нитрид цинка Zn_3N_2 получен нагреванием цинковой пыли в токе NH_3 при 600 °С. Известен менее устойчивый нитрид кадмия Cd_3N_2 . Темно-коричневый нитрид Hg_3N_2 можно получить взаимодействием HgI_2 с KNH_2 в жидком аммиаке. Hg_3N_2 очень взрывчат.

Соединения Hg(I)

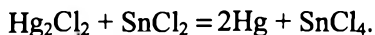
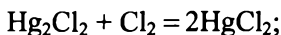
Цинк и кадмий не образуют соединений со степенью окисления (I). Для ртути известен ряд производных, в которых она имеет степень окисления (I). Во всех таких веществах содержится группировка ($-\text{Hg} - \text{Hg}-$), или $[\text{Hg}_2](\text{II})$. При электролитической диссоциации группировка (Hg_2) не разрушается, а выступает как сложный ион $(\text{Hg}_2)^{2+}$. Исходным продуктом для получения соединений ртути (I) обычно служит нитрат Hg(I) . Его получают взаимодействием HNO_3 с избытком ртути:



Соединения Hg(I) можно получить взаимодействием солей Hg(II) с ртутью:



Хлорид Hg_2Cl_2 используется в медицине под названием «кало-мель». Соединения Hg(I) в зависимости от условий могут проявлять окислительные или восстановительные свойства:



Под действием окислителей соединения Hg(I) переходят в соединения Hg(II) . Восстановители переводят Hg(II) в Hg(I) .

Задачи для самостоятельного решения

21.1. Определите объем газа (л), который выделится при взаимодействии 135 мл 0,055 М водного раствора перманганата калия с избытком пероксида водорода в кислотной среде.

21.2. Рассчитайте объем газообразного сероводорода (л), необходимый для осаждения всего кадмия в виде сульфида из 1,5 л 0,025 М водного раствора дихлорида кадмия.

21.3. Рассчитайте массу (г) нитрата серебра (I), если при взаимодействии его водного раствора с избытком раствора ортофосфата натрия образуется 5,98 г осадка.

Глава 22

p-ЭЛЕМЕНТЫ

p-элементы расположены в 13–17 группах длиннопериодного варианта ПСЭМ, начиная со 2 периода. У них валентными являются *s*- и *p*-электроны внешнего слоя. В каждом периоде атомные радиусы *p*-элементов с увеличением атомного номера уменьшаются, а величина энергии ионизации увеличивается от 13 группы к 17. В группах картина обратная: с увеличением атомного номера атомные радиусы увеличиваются, а энергия ионизации атома уменьшается. Сродство к электрону в периодах для *p*-элементов увеличивается от 13 группы к 17. Наиболее электроотрицательный элемент – фтор. В группах сродство к электрону уменьшается сверху вниз. Это приводит к ослаблению неметаллических свойств и к усилению металлических с увеличением атомного номера. Первые элементы в каждой группе – типичные неметаллы, а последние имеют заметные свойства металла.

В зависимости от заполнения электронами *np*-подуровней *p*-элементы проявляют различные степени окисления. Элементы 13 группы имеют только положительные степени окисления, они склонны отдавать валентные электроны. Элементы 14–17 групп способны и отдавать, и присоединять электроны, т. е. они могут иметь как положительные, так и отрицательные степени окисления, кроме фтора. Фтор всегда проявляет только одну степень окисления (–I), поскольку присоединение одного электрона создает у него наиболее устойчивую конфигурацию электронной оболочки ближайшего благородного газа – неона. В каждом периоде значение максимальной степени окисления увеличивается, а абсолютное значение отрицательных степеней окисления в целом немонотонно уменьшается в соответствии с заполненностью валентных орбиталей. Так, степени окисления у *p*-элементов в 13 группе (–III), (III); в 14 группе (–IV), (II), (IV); в 15 группе (–III), (III), (V); в 16 группе (–II),

(II), (IV), (VI); в 17 группе (–I), (III), (V), (VII). Для *p*-элементов нечетных групп наиболее устойчивы соединения с нечетными степенями окисления, а для *p*-элементов четных групп наиболее устойчивы соединения с четными степенями окисления.

У *p*-элементов 13–15 групп идет заполнение *p*-орбиталей по одному электрону, у *p*-элементов 16–17 групп происходит заполнение *p*-орбиталей по второму электрону. Поэтому *p*-элементы обычно рассматривают в зависимости от их сродства к электрону, объединяя элементы менее электроотрицательные, т. е. *ранние p-элементы* групп 13–15 и *p-элементы* наиболее электроотрицательные, или *поздние*: 16 и 17 групп.

22.1. Ранние *p*-элементы 13–15 групп

p-элементы 13 группы

В эту группу входят пять *p*-элементов (табл. 22.1):

№ 5, бор В (лат. *Borum*, от лат. *Borax* – «из буры»);

№ 13, алюминий Al (лат. *Aluminium*, от лат. *Aluminis* – «из квасцов»);

№ 31, галлий Ga (лат. *Gallium*, от лат. *Gallia* – Франция);

№ 49, индий In (лат. *Indium*, от греч. «индигос» – синий, «индиговый» цвет линий спектра);

№ 81, таллий Tl (лат. *Thallium*, от греч. «таллос» – зеленая ветка, по цвету линий спектра).

Общая особенность элементов этой группы: все они во внешнем слое содержат максимально по 3 электрона (ns^2np^1), для них не характерно присоединение электронов. Они склонны отдавать свои валентные электроны. У них заметно выражены металлические свойства. У бора имеется сходство с алюминием, но оно ограничивается одинаковой степенью окисления, гораздо более бор похож на кремний. Ga, In, Tl должны иметь тенденцию отдавать два электрона внешнего *s*-слоя и один электрон предвнешнего *d*-подуровня, оставляя устойчивый октет, т. е. функционировать как трехвалентные металлы. Бор и алюминий редко проявляют низшие степени окисления. Галлий, индий и таллий образуют соединения с низшей степенью окисления. Галлий и индий более устойчивы в трехвалентном состоянии. Таллий чаще встречается как Tl(I). Бор не образует ионов B^{3+} в водных растворах, остальные *p*-элементы 13 группы образуют такие ионы.

Оксид бора обладает кислотными свойствами, оксид алюминия амфотерен. Оксиды Ga, и In(III) имеют слабоосновные свойства, их амфотерность мало выражена. Оксид таллия (I) имеет сильно основной характер.

Таблица 22.1

**Константы, физические свойства и распространенность
p-элементов 13 группы**

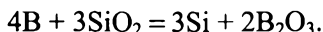
Характеристика	Элемент				
	B	Al	Ga	In	Tl
Атомная масса	10,811	26,9815	69,723	114,818	204,383
Валентные электроны	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Радиус атома, нм	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
Условный радиус иона Ξ^{3+} , нм	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
Энергия ионизации, $\Xi^0 \rightarrow \Xi^{3+}$, эВ	8,298	5,986	5,998	5,786	6,11
Содержание в земной коре, мас. %	$3 \cdot 10^{-4}$	8,80	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
ρ , г/см ³	2,3	2,702	5,904	7,31	11,83
$t_{\text{пл}}$, °C	2084	660,37	29,78	156,3	303
$t_{\text{кип}}$, °C	3750	2467	2403	2080	1457

Бор

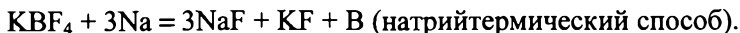
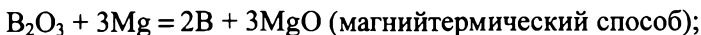
Бор встречается в буровых нефтяных водах, в золе каменного угля, в минеральных водах. Основные минералы: бура – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; ашарит – MgHBO_3 ; кернит – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; сасолин – H_3BO_3 (ортоборная кислота). Кристаллы бора существуют в трех модификациях: ромбическая (желто-коричневый цвет), тетрагональная (черный цвет) и аморфная (черный цвет). Все они диамагнитны (полупроводники).

В обычных условиях В весьма инертен, реагирует только с фтором. За счет свободных *p*-орбиталей бор способен образовывать соединения типа $[\text{BF}_4]^{-1}$. Из комплексных соединений наиболее изучена борофтористоводородная кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ и ее соли

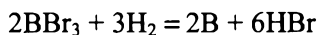
тетрафторбораты. При нагревании (400...700 °С) В окисляется кислородом, S, Cl₂, а выше 1200 °С – азотом. При сильном нагревании проявляет восстановительные свойства:



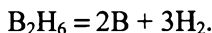
Щелочи в отсутствие окислителей на бор не действуют. Горячие концентрированные кислоты переводят его в H₃BO₃. Получают бор металлотермическим способом:



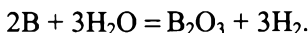
Чистый бор получают электролизом расплава фторборатов. Особо чистый бор получают разложением паров BBr₃ при 1000...1200 °С в присутствии водорода:



или термическим разложением его водородных соединений:



На воздухе и в воде бор устойчив. При $t > 650$ °С он взаимодействует с водяным паром:



Бор в ограниченном количестве применяют в медном литье. Добавка 0,001...0,003 % бора значительно повышает твердость стали. Пероксигидраты боратов используют как отбеливающие средства. «Тетрагональный бор» по твердости почти равен алмазу и используется как шлифовальный материал. Применение находят борная кислота и ее соли, особенно бора.

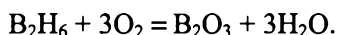
Металлоподобные соединения бора

При сплавлении бора с некоторыми металлами (магний, алюминий, титан, цирконий, иттрий и т.д.) образуются *бориды*: M₄B, M₂B, MB, M₃B₄, MB₂, MB₆, MB₁₂. Бориды d-элементов имеют высокую твердость, $t_{\text{пл}} \sim 2000...3000$ °С, их используют для изготовления деталей ракетных двигателей, газовых турбин. С водородом

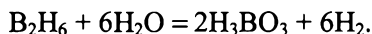
бор непосредственно не соединяется, но косвенными способами получают *гидриды бора* (*бораны*, или *бороводороды*). Наиболее изученный из них B_4H_{10} (тетраборан) распадается на B_2H_6 и ряд других боранов. По физическим свойствам бораны похожи на углеводороды и силаны:

	B_2H_6 диборан	B_4H_{10} тетраборан	B_5H_{11} пентаборан	B_5H_9 пентаборан	B_6H_{10} гексаборан	$B_{10}H_{14}$ декаборан
$t_{пл}, ^\circ C$	-166	-82	-123	-47	-65	90
$t_{кип}, ^\circ C$	-93	18	63	48	110	213

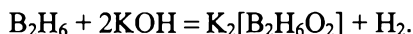
Бораны на воздухе воспламеняются:



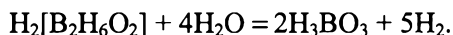
Они разлагаются водой с выделением водорода:



С H_2SO_4 бораны не реагируют. С сильными щелочами идет уникальная реакция: палочка КОН в атмосфере B_2H_6 покрывается белой коркой *гипобората* калия:



Гипобораты на воздухе притягивают влагу и самопроизвольно разлагаются. Разрушается не гипоборат, а образующаяся гипоборная кислота:

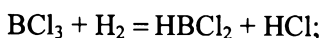


Гипобораты – сильные восстановители. При нагревании $K_2[B_2H_6O_2]$ часть калия выделяется в свободном состоянии.

В химии и технике применяют металлоборгидриды: $Al[BH_4]_3$ – алумоборгидрид, $Li[BH_4]$ – литийборгидрид, $Na[BH_4]$ – натрийборгидрид. Все бороводороды химически активны, менее активен декаборан. Для B_5H_9 , B_6H_{10} , $B_{10}H_{14}$ возможны изомерные циклические структуры.

Из боранов наибольшее значение имеет диборан. Как летучий гидрид он применяется в химической, электронной, радиотехнической, авиационной промышленности, в солнечной энергетике и

других отраслях. Получают его различными способами: восстановлением соединений бора водородом; восстановлением галогенидов и других соединений бора простыми и комплексными гидридами; разложением боргидридов металлов и других производных бороводородов. В России отработана перспективная технология получения диборана методом высокотемпературного (1100 °С) восстановления трихлорида бора водородом. Реакция идет в несколько стадий. Вначале получают дихлорборан, который затем превращается в трихлорид бора и диборан:



Основным способом получения высших боранов – от тетраборана до декаборана – является пиролиз диборана. Способ заключается в продувке диборан-водородной смеси через реактор при температуре 230...250 °С:



Наряду со стабильным пентабораном B_5H_9 образуются: нестабильный пентаборан B_5H_{11} , тетраборан B_4H_{10} , декаборан $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ и полимерные твердые бороводороды общей формулы $(\text{B}_n\text{H}_m)_x$.

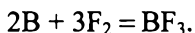
Соединения В(I) и (II)

Бор способен образовывать соединения со степенью окисления (I). Это, в основном, *галогениды*: BF , BCl , BBr . Эти соединения существуют только при высоких температурах. Из соединений В(II) известен *монооксид* BO , это вещество существует при высоких температурах в газообразном виде.

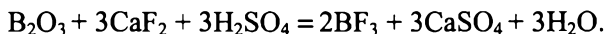
Соединения В(III)

Степень окисления (III) проявляется у бора в соединениях с более электроотрицательными элементами, т. е. в оксиде и других кислородных соединениях, а также в галогенидах, сульфиде, нитриде, в гидридах. *Галогениды* бора известны для всех галогенов.

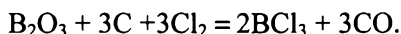
Получают их различными способами. Это непосредственное взаимодействие элементов при нагревании:



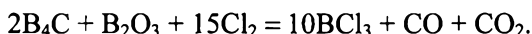
BF_3 можно получить взаимодействием B_2O_3 с CaF_2 в присутствии концентрированной кислоты:



BCl_3 синтезируют хлорированием раскаленной смеси B_2O_3 и угля:

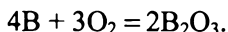


Основной промышленный способ получения BCl_3 основан на реакции взаимодействия хлора, карбида бора с борным ангидридом в расплаве солей KCl и MgCl_2 при 800...850 °C:

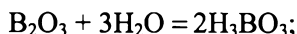


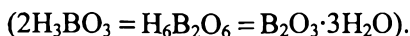
В ряду $\text{BF}_3 - \text{BCl}_3 - \text{BBr}_3 - \text{BI}_3$ устойчивость соединений понижается. BF_3 – устойчивый на воздухе газ. Взаимодействие BI_3 с H_2O протекает со взрывом. Для галогенидов бора характерны реакции присоединения. BF_3 присоединяет HF с образованием *борофтористоводородной* кислоты HBF_4 и ее солей – тетрафторборатов типа KBF_4 , NH_4BF_4 . Свободная борофтористоводородная кислота устойчива только в растворе, ее кислотные свойства сильнее, чем у HF . Тетрафторбораты выдерживают сильное нагревание (> 500 °C) без плавления. При более высоких температурах они разлагаются с большим эндотермическим эффектом. Тетрафторбораты используют как антипирены и наполнители для аблирующих защитных покрытий.

При нагревании на воздухе до 700 °C бор сгорает с образованием *оксида* (борного ангидрида):



B_2O_3 на воздухе поглощает воду, в воде растворяется с образованием борной (*ортоборной*) кислоты H_3BO_3 :





H_3BO_3 при нагревании теряет воду и переходит в *метаборную* кислоту HBO_2 :



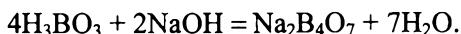
При высокотемпературном нагревании образуется *тетраборная* кислота:



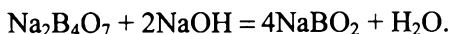
При дальнейшем нагревании образуется борный ангидрид:



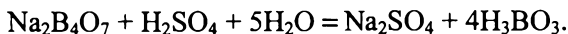
H_3BO_3 – очень слабая кислота и вытесняется из своих солей другими кислотами. Ее соли (борнокислые, или *бораты*) производятся из полиборных кислот $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, чаще всего из тетраборной $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Тетраборная кислота более сильная, чем H_3BO_3 . Соли тетраборной кислоты (тетрабораты) образуются при нейтрализации H_3BO_3 щелочами:



При избытке щелочи они переходят в метабораты:



При действии на тетрабораты или метабораты сильных кислот выделяется борная кислота:

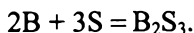


Безводные бораты устойчивы к нагреванию. Поэтому слабая борная кислота при высоких температурах вытесняет большинство других кислот из их солей. Из солей полиборных кислот известен минерал гидроборатид: $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

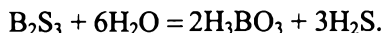
Известны *пероксидные* соединения бора – пербораты, например NaBO_3 ($\text{Na} - \text{O} - \text{O} - \text{B} = \text{O}$). Их получают действием H_2O_2 на буру. Распространены пероксобораты NH_4BO_3 , KBO_3 , NaHBO_3 , $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Известна структура пероксоборатов в виде комплексных анионов $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$.

Бораты, в основном бура, используются в лабораторной практике для образования эмалей, при пайке металлов (из-за способности буры растворять оксиды металлов), в стекольной промышленности.

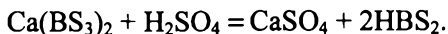
При накаливании бора в парах серы образуется *сульфид* B_2S_3 :



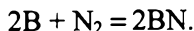
Водой он полностью разлагается:



Сульфид бора способен образовывать *сульфидобораты*, например сульфидоборат кальция $Ca(BS_2)_2$. Сульфидобораты образуются при сплавлении B_2S_3 с сульфидами металлов. Сульфидобораты в водных и кислотных растворах разлагаются с выделением сульфидоборной кислоты ($H-S-B=S$):



С азотом бор соединяется при $t > 1200^\circ C$, образуя *нитрид* бора:



Нитрид бора имеет две модификации: алмазоподобная (боразон) и графитоподобная структуры. Нитрид бора с алмазоподобной решеткой по твердости близок к алмазу. Некоторые кристаллы боразона (или эльбора) царапают алмаз. Графитоподобный нитрид бора – белый, похожий на тальк порошок («белый графит») – полупроводник, огнеупорен. При нагревании медленно разлагается водой.

Бор с азотом образует ряд соединений, по структуре аналогичных углеводородам:

$H_3C - CH_3$	$H_2C = CH_2$	$HC \equiv CH$	C_6H_6
этан	этилен	ацетилен	бензол
$H_3N - BH_3$	$H_2N = BH_2$	$HN \equiv BN$	$B_3N_3H_6$
боразан	боразен	боразин	боразол

Особый интерес представляет *боразол* $B_3N_3H_6$ и его производные. Боразол – бесцветная жидкость, $t_{пл} = -56^\circ C$, $t_{кип} = 55^\circ C$. Его

называют «неорганическим бензолом». Получают боразол нагреванием смеси литийборгидрида и NH_4Cl :

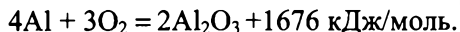


Алюминий

Алюминий, несмотря на распространенность в природе, в чистом виде был выделен поздно. Причина этого – высокая энергия связи его с другими элементами, прежде всего с кислородом, и для его выделения необходимы большие затраты энергии. По распространенности в природе он стоит на четвертом месте после O, H, Si. Главная масса Al сосредоточена в алюмосиликатах, в частности, в глинах. Основной компонент глины – каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обогащенная алюминием глина – глинозем – основное сырье для получения Al и ряда других металлов, находящихся в виде примесей в глине. Из других минералов алюминия промышленное значение имеют боксит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), криолит ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$), каолинит ($\text{Al}_4[\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_6$). Оксид алюминия (Al_2O_3) является основой многих минералов: рубин (Al_2O_3 + примеси соединений хрома), сапфир (Al_2O_3 + примеси соединений Fe и Ti), восточный смарагд (зеленый), восточный аметист (фиолетовый), восточный топаз (желтый) и др. Большое значение имеет природный корунд – Al_2O_3 с примесями.

Основной промышленный способ получения алюминия – электролиз (см. гл. 17) расплава Al_2O_3 (глинозема) в криолите (эвтектика, $t_{\text{пл}} = 800^\circ\text{C}$). Промышленный электролизер схематично приведен на рис. 22.1.

Al – серебристо-белый металл с кубической формой кристаллов. Отличается высокой электропроводностью, очень пластичен. В обычных условиях изделия из алюминия покрываются тонкой ($1 \cdot 10^{-5}$ мм, т. е. ~ 10 мкм) пленкой оксида, которая препятствует дальнейшей коррозии. В кислороде Al горит лишь при высокой температуре и в высокодисперсном состоянии:



Подобным же образом идет взаимодействие Al с серой. С хлором и бромом Al реагирует уже в нормальных условиях. С йодом

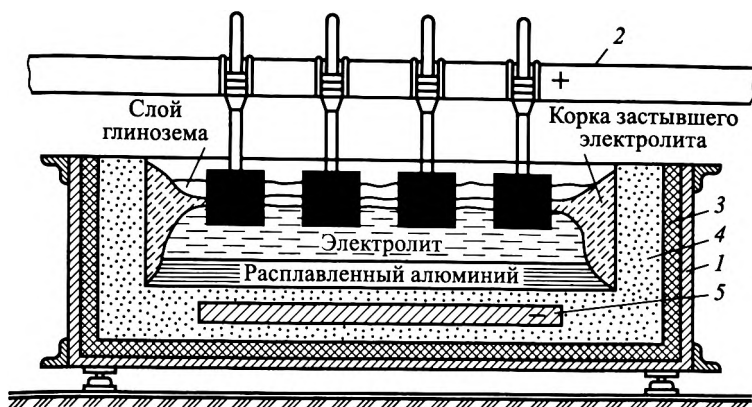


Рис. 22.1. Схема электролизера для получения алюминия из глинозема: 1 – корпус ванны; 2 – анодная шина; 3 – теплоизоляция; 4 – угольная набивка; 5 – катодная шина

алюминий реагирует при нагревании или в присутствии воды как катализатора. При сильном нагревании алюминий реагирует с азотом (800 °С). С углеродом реакция идет при 2000 °С. С водородом непосредственно он не реагирует. Алюминий – амфотерный элемент. Он реагирует с разбавленными щелочами с образованием

анионного гидроксокомплекса и с кислотами с образованием катионного аквакомплекса. На скорость растворения Al в кислотах существенное влияние оказывают примеси (рис. 22.2). В обоих случаях выделяется водород:

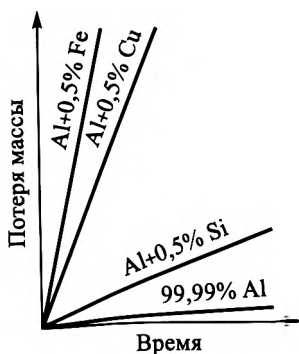
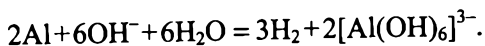
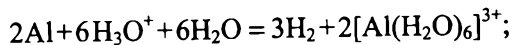
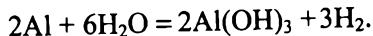


Рис. 22.2. Влияние примесей на скорость растворения алюминия в соляной кислоте

Если удалить оксидную пленку, то алюминий реагирует с водой:

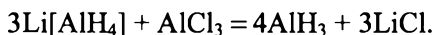


В концентрированных HNO_3 , H_2SO_4 на поверхности Al образуется прочная оксидная пленка и он в них устойчив (пассивация Al).

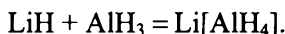
По применению Al среди металлов занимает первое место наряду с железом. Благодаря небольшой плотности, химической стойкости, высоким электропроводности и прочности алюминий широко применяется в электротехнике (провода, конденсаторы), в химической промышленности (аппаратура), в пищевой и медицинской отраслях промышленности (фольга), в самолетостроении, судостроении, автомобилестроении и др. — в виде сплавов: дуралюмин, электрон, магналий, силумин и т. д. Алюминий входит во многие сплавы железа как жаростойкая добавка.

Металлоподобные соединения Al

Соединения Al с *d*-элементами (алюминиды) используются в качестве жаропрочных материалов (до 1200°C): NiAl , Ni_3Al , CoAl , TiAl , Ti_3Al и др. Непосредственно с водородом Al не соединяется, но обменными реакциями можно получить гидрид алюминия AlH_3 (алан), например действием AlCl_3 на раствор гидридоалюмината лития в эфире:



Гидрид алюминия — белый порошок, малоустойчив, $t_{\text{разл}} = 105^\circ\text{C}$, но медленное разложение с выделением водорода идет уже при нормальной температуре. AlH_3 образует двойные гидриды (аланаты). Среди них значение имеют аланат лития (литийалюмогидрид) LiAlH_4 и аланат кальция $\text{Ca}[\text{AlH}_4]_2$. Аланаты получают реакцией AlH_3 с основными гидридами (LiH) в эфирном растворе:



Эти соединения — сильные восстановители, с водой бурно реагируют.

Как и для бора, для Al известны соединения, подобные углеводородам:

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ этан	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ этилен	$\text{HC} \equiv \text{CH}$ ацетилен	C_6H_6 бензол
$\text{H}_3\text{N} - \text{AlH}_3$ алазан	$\text{H}_2\text{N} = \text{AlH}_2$ алазен	$\text{HN} \equiv \text{AlN}$ алазин	$\text{H}_6\text{Al}_3\text{N}_3$ алазол

Соединения Al(I)

При $t > 1000$ °C получены соединения одновалентного алюминия с галогенами:



При охлаждении равновесие сдвигается влево.

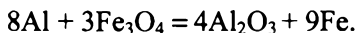
Соединения Al(II)

Получен низший оксид AlO взаимодействием Al_2O_3 с В при 1300 °C в вакууме:



Соединения Al(III)

Соединение Al с кислородом происходит с выделением большого количества теплоты. Поэтому при нагревании Al с оксидами многих других металлов происходит бурная реакция с выделением свободного металла из оксида:

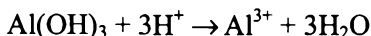


Этот способ восстановления металлов из оксидов с помощью Al (алюминотермия) открыт Н.Н. Бекетовым (1859).

Оксид Al_2O_3 – очень тугоплавкое вещество. Природный Al_2O_3 – корунд – отличается высокой твердостью (9). Корунд используют как абразивный материал, а также для приготовления искусственных рубинов (с добавкой Cr(III)) и сапфиров (с добавкой Ti(III) и Fe(III)). Al_2O_3 не реагирует с H_2O и кислотами. При длительном нагревании щелочи разрушают Al_2O_3 с образованием *алюминатов*. Al_2O_3 нерастворим в воде, *гидроксид* получают косвенным путем. $\text{Al}(\text{OH})_3$ – белый студенистый осадок, не растворимый в воде. $\text{Al}(\text{OH})_3$ амфотерен, но его основные и особенно кислотные свойства выражены слабо. Если раствор $\text{Al}(\text{OH})_3$ обрабатывать сильной щелочью, то идет отщепление ионов водорода H^+ :

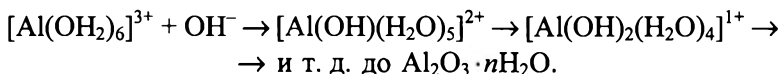


В кислотной среде $\text{Al}(\text{OH})_3$ теряет ионы OH^- :

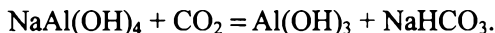


и проявляет основные свойства.

Механизм образования $\text{Al}(\text{OH})_3$ очень сложен. При добавлении NH_3 к водным растворам солей алюминия образуется осадок *метагидроксида*: $\text{AlO}(\text{OH})$. В кислотной среде при добавлении щелочи на холоду осаждается $\text{Al}(\text{OH})_3$, а при нагревании – $\text{AlO}(\text{OH})$ в смеси с $\text{Al}(\text{OH})_3$. При гидролизе *алюминатов* идет образование *гидроксоаквакомплексов*:



Кристаллический $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно получить пропусканием CO_2 через раствор алюмината:



При прокаливании $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ теряет воду и переходит в бемит $\text{AlO}(\text{OH})$, а в конечном итоге – в Al_2O_3 . При взаимодействии со щелочами $\text{Al}(\text{OH})_3$ образует алюминаты:

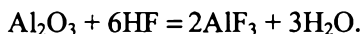


С некоторыми основаниями, например, с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, гидроксид алюминия образует двойные гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$. Алюминаты – производные более слабых оснований, в растворах гидролизуются и получены только сплавлением Al_2O_3 с оксидами соответствующих металлов (*метаоксоалюминаты*). К метаоксоалюминатам можно отнести смешанные оксиды – *шпинели*: MgAl_2O_4 , или $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Эти соединения существуют в природе: $\text{Mg}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ – шпинель; $\text{Zn}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ – цинковая шпинель (ганит); $\text{Fe}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ – герцинит; $(\text{Mg}, \text{Fe})[(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4]$ – железная шпинель (плеонаст); $(\text{Fe}, \text{Mg})[(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4]$ – пикотит. Шпинели MgAl_2O_4 и хризоберилл BeAl_2O_4 – полудрагоценные камни.

К метаоксоалюминатам можно отнести *алюмосиликаты*. Из них распространены полевые шпаты: $K[AlSi_3O_8]$ – ортоклаз; $Na[AlSi_3O_8]$ – альбит; $Ca[Al_2Si_2O_8]$ – анортит; $KAl_2[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_3$ – слюда мусковит; $(Na, K)_2[Al_2Si_3O_8]$ – минерал нефелин. Из алюмосиликатов интерес представляют *цеолиты* $[M_x(Si, Al)_yO_{2y} \cdot nH_2O]$, где $M = Ca, Na, Ba, Sr, K$. Цеолиты используют как молекулярные сита. Эти сита поглощают вещества, молекулы которых могут разместиться в полостях между полиэдрами: O_2, N_2, H_2 , но пропускают CH_4, Ar и т. д. Цеолиты применяют для разделения углеводородов, осушки газов и жидкостей.

С кислотами $Al(OH)_3$ образует соли катиона Al^{3+} . Большинство солей алюминия гидролизуются, поэтому их растворы имеют кислую реакцию. Соли слабых кислот гидролизуются полностью. Поэтому сульфид Al_2S_3 , карбонат $Al_2(CO_3)_3$, цианид $Al(CN)_3$ и др. выделить из водных растворов не удастся. Сульфид Al_2S_3 получают взаимодействием простых веществ при красном калении. Он малоустойчив и гидролизуеться на воздухе следами влаги. При сплавлении Al_2S_3 с основными сульфидами образуются сульфидоалюминаты $M^I AlS_2$. Они тоже гидролизуются.

Галогениды AlF_3 можно получить взаимодействием простых веществ. AlF_3 получают действием безводного HF на Al или Al_2O_3 :

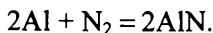


AlF_3 резко отличается от других галогенидов Al . AlF_3 – бесцветный кристаллический порошок, $t_{пл} = 1050^\circ C$, в воде не растворим. $AlCl_3, AlBr_3, AlI_3$ – легкоплавки, очень реакционноспособны. Эти галогениды в воде сильно гидролизуются. Молекулы AlF_3 существуют только при высокой температуре. С галогенидами щелочных металлов галогениды Al образуют комплексные соединения типа $M_3[AlF_6]$ или $M(AlF_4)$. Из них наиболее устойчив криолит $Na_3[AlF_6]$ ($3NaF \cdot AlF_3$). Основное использование криолита – электролитическое получение Al . Кроме того, он идет на изготовление эмалей и молочного стекла. Галогениды Al применяются как катализаторы при крекинге нефти и в органическом синтезе.

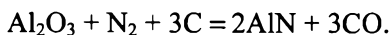
Сульфат $Al_2(SO_4)_3$ – бесцветные, растворимые в воде кристаллы. $Al_2(SO_4)_3$ используют для очистки воды. С сульфатами щелочных металлов он образует комплексные соли $M[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ – квасцы. Квасцы в твердом состоянии устойчивы, в растворе они

диссоциируют на ионы: $M^+ + Al^{3+} + SO_4^{2-}$. Квасцы $K[Al(SO_4)_2]$ применяются как протрава при крашении тканей, для «белого» дубления кожи, обработки бумаги при проклеивании.

С азотом алюминий соединяется при 800 °С, образуя *нитрид*:



В технике его получают прокаливанием смеси Al_2O_3 и угля в атмосфере азота:



Фосфид AlP получают взаимодействием простых веществ при нагревании. Водой он разлагается на $Al(OH)_3$ и *фосфин* PH_3 . *Карбид* Al_4C_3 получают из смеси Al_2O_3 и угля при $t \sim 2000$ °С. Вода его разлагает на $Al(OH)_3$ и CH_4 .

Галлий, индий, таллий

Ga, In и Tl – малораспространенные элементы. Они очень рассеяны в земной коре. Богатые ими минералы неизвестны. Примеси этих элементов содержатся в рудах многих других металлов, в частности, в цинковых рудах. Таллий встречается в обманках и колчеданах цинка, меди, железа, в солях калия, в слюдах. Ga, In и Tl имеют низкие температуры плавления, они очень мягкие металлы, восстанавливаются до низшей степени окисления, особенно Tl, который в важнейших соединениях одновалентен. Ближе всех к Al стоит Ga, он почти всегда сопутствует алюминию в минералах. Следы Ga обнаруживают в любых марках технического Al. В природе он встречается как спутник цинка (до 0,002 %). Получают Ga, In и Tl при переработке сернистых руд некоторых металлов. Таллий, кроме того, получают из шламов сернокислотного производства.

Плотность жидкого галлия ($6,1 \text{ г/см}^3$) выше, чем твердого ($5,9 \text{ г/см}^3$). Это третий случай аномалии помимо воды и висмута. Жидкий галлий склонен к переохлаждению и долго не застывает. Это делает его ценным для заполнения высокотемпературных термометров. Диапазон жидкого состояния галлия очень велик: от 29,8 до 2070 °С. Ga отлично смачивает неметаллические поверхности. Поэтому его используют для нанесения зеркальных поверхностей на стекло. Жидкий галлий вследствие низкой упругости паров

используют в вакуумной технике в качестве гидрозатвора (вместо ртутных затворов).

Индий – серебристо-белый металл с сильным блеском, режется ножом. На воздухе сохраняет блеск, выше $t_{пл}$ покрывается оксидной пленкой. В токе хлора сгорает. Обычно трехвалентен, но его соединения (I) и (II) более устойчивы, чем у Ga. Палочки металлического In при сгибании хрустят подобно олову (трение кристаллов). Добавка In к сплавам меди сильно повышает их устойчивость к морской воде; добавка к серебру повышает его блеск и предотвращает потемнение на воздухе; индий придает высокую прочность составам для пломбирования зубов. Покрытие индием других металлов предохраняет их от коррозии.

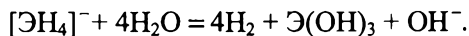
Таллий легко режется ножом, срез на воздухе тускнеет. В своих соединениях он, в основном, одно- и двухвалентен. Соединения Tl(III) восстанавливаются до Tl(I) и (II). Соединения Tl ядовиты.

В сухом воздухе Ga и In не изменяются, а Tl покрывается серой пленкой оксида. В воде Ga устойчив, а In и Tl в воде в присутствии воздуха медленно окисляются. При нагревании они соединяются с кислородом и серой. С фтором реагируют заметно, с Cl_2 и Br_2 при обычной температуре взаимодействие идет медленно, с I_2 реагируют при нагревании.

С щелочами реагирует Ga (даже с NH_4OH), In медленно растворяется в сильных щелочах. Tl не реагирует со щелочами. С кислотами Ga, In и Tl реагируют своеобразно. С HNO_3 Ga реагирует медленно, а Tl – энергично. В H_2SO_4 и HCl Ga и In растворяются хорошо, а Tl покрывается пленкой труднорастворимых солей и реакция прекращается ($TlCl$, Tl_2SO_4).

Металлоподобные соединения галлия, индия, таллия

Гидриды GaH_3 и InH_3 – кислотные соединения. В ряду ионов $[BH_4]^-$ – $[AlH_4]^-$ – $[GaH_4]^-$ устойчивость падает. $[GaH_4]^-$ гидролизуется со взрывом:

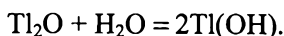


С элементами 15 группы (N, P, As, Sb, Bi) Ga и In образуют соединения типа GaP , GaN . Многие из этих соединений включают в свой состав 3 и даже 4 элемента: $AgGaSe_2$, $CuInS_2$ и др. Они по

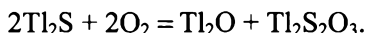
твердости приближаются к алмазу. Такие соединения наряду с Ge и Si используются как полупроводники для выпрямителей, фотоэлементов, усилителей, датчиков и т. д.

Соединения Э(І)

Для Tl степень окисления (І) наиболее характерна, Ga(І) и In(І) неустойчивы. Соединения Tl(І) имеют основной характер. Оксид Tl_2O растворяется в воде:



Tl_2O образуется при взаимодействии простых веществ при высокой температуре. Гидроксид $TlOH$ – сильное основание. Таллий (І) образует галогениды $TlCl$, $TlBr$ и другие соли: $TlNO_3$, $TlClO_4$, $TlClO_2$, сульфид Tl_2S , карбонат Tl_2CO_3 . Соединения Tl(І) под действием света разлагаются. При реакции с сильными окислителями производные Tl(І) можно перевести в Tl(III). Нитрид Tl_3N образуется при взаимодействии $TlNO_3$ и KNH_2 в жидком аммиаке. Вещество неустойчиво и взрывается. Очень характерны для таллия комплексные соли, в которых он присутствует одновременно в виде Tl(І) и Tl(II): $Tl_2[TlCl_4]$; $Tl_3[TlCl_6]$; $Tl_5[TlCl_8]$ и др. Из соединений Tl(І) известны также цианид $TlCN$, роданид $TlSCN$, сульфат Tl_2SO_4 , хлорат $TlClO_3$, перхлорат $TlClO_4$, фосфат Tl_3PO_4 , ацетат $TlC_2H_3O_2$ и оксалат $Tl_2C_2O_4$. Интерес представляет Tl_2S . Под действием воздуха Tl_2S медленно окисляется до оксида и тиосульфата:



Если Tl_2S нагревать до 250 °С в кислороде, то образуется Tl_2SO_2 . Структура этого соединения не выяснена. Вода разлагает его:



Из соединений галлия оксид Ga_2O образуется при нагревании Ga_2O_3 с Ga. При взаимодействии с H_2SO_4 Ga_2O восстанавливает серу до H_2S . Сульфид Ga(І) разлагается водой и разбавленными кислотами на холоду.

Из одновалентных соединений индия получены *галогениды*. Их получают взаимодействием галогенидов InCl_2 с галогенами при нагревании. In_2O и In_2S получены, но не изучены.

Соединения Э(II)

Из соединений Ga(II) наиболее изучен GaCl_2 . Его получают нагреванием GaCl_3 с металлическим Ga. С водой реагирует энергично, выделяя H_2 . Известен сульфид Ga_2S . При нагревании Ga на воздухе образуется GaO.

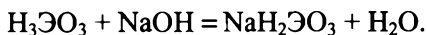
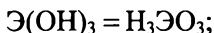
Из соединений In(II) известен InCl_2 . Образуется при нагревании In в токе Cl_2 . В присутствии влаги разлагается:



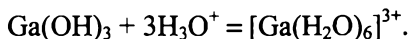
Соединения таллия (II) неизвестны.

Соединения Э(III)

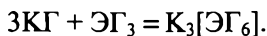
При взаимодействии с кислородом образуются *оксиды*. Tl_2O_3 получен косвенным путем из солей Tl(III) или при окислении Tl_2O озоном O_3 . При $t > 100^\circ\text{C}$ Tl_2O_3 отщепляет O_2 . Оксиды Э(III) в воде нерастворимы. В ряду $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$ основные свойства усиливаются и возрастает растворимость в кислотах (HCl). *Гидроксиды* $\text{Э}(\text{OH})_3$ получают из солей. $\text{Э}(\text{OH})_3$ – белые студенистые осадки, не растворимые в воде, но растворимые в кислотах. Они имеют амфотерный характер. $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$ растворяются в щелочах, образуя соли соответствующих металлов: *галлаты* и *индаты*:



$\text{Ga}(\text{OH})_3$ растворим даже в NH_4OH , $\text{Tl}(\text{OH})_3$ в щелочах почти не растворим, т. е. в ряду $\text{Ga}(\text{OH})_3 - \text{In}(\text{OH})_3 - \text{Tl}(\text{OH})_3$ идет ослабление кислотных признаков и усиление щелочных. При растворении $\text{Э}(\text{OH})_3$ и $\text{Э}_2\text{O}_3$ в кислотах образуются *аквакомплексы*:



Галогениды Э(III) – кислотные соединения. С другими основными галогенидами они образуют комплексы:



Трифториды ЭF₃ в воде нерастворимы. Остальные галогениды Э(III) растворяются с выделением теплоты. Соединения Тl(III) – сильные окислители.

p-элементы 14 группы

14 группа состоит из пяти *p*-элементов (табл. 22.2):

№ 6, углерод, С (лат. *Carbonium*, от греч. «карбон» – уголь);

№ 14, кремний, Si (лат. *Silicium*, от лат. *Silex* – кремнь, рус. «кремний» – от кремня);

№ 32, германий, Ge (лат. *Germanium*, в честь Германии);

№ 50, олово, Sn (лат. *Stannum*, от санскрит. «ста» – стабильный; рус. «олово» – от «олуживать»);

№ 82, свинец, Pb (лат. *Plumbum*, от лат. «*Plum*» – перо, рус. «свинец» – от «свинеть» – приобретать сине-черный цвет»).

Свойства *p*-элементов 14 группы определяются тем, что они могут перейти в устойчивое электронное состояние (состояние благородных газов) либо путем отщепления четырех электронов, либо путем присоединения четырех электронов.

Максимальные степени окисления этих элементов как по присоединению электронов, так и по отдаче электронов должны быть (IV) или (–IV). Однако они могут иметь степень окисления (II). Углерод наряду с CO₂ и с CS₂ образует также CO и CS. Еще большей склонностью к состоянию (II) обладает германий. Эта склонность усиливается у олова, для которого соединения (IV) и (II) равны по устойчивости. У свинца состояние (II) преобладает над (IV). В соответствии с этим от С к Pb ослабевают кислотные и усиливаются основные свойства. Это общее правило: если элемент образует несколько оксидов, то высшие оксиды более склонны к образованию кислот, чем низшие.

Таблица 22.2

**Константы, физические свойства и распространенность
p-элементов 14 группы**

Характеристика	Элемент				
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомная масса	12,011	28,086	72,61	118,71	207,2
Валентные электроны	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Радиус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
Радиус иона Э^{2+} , нм	—	—	0,065	0,102	0,126
Радиус иона Э^{4+} , нм	0,020	0,039	0,04	0,067	0,076
Энергия ионизации $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$, эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
ρ , г/см ³	Алмаз – 3,51; аморф. – 2,00; графит – 2,25	Аморф. – 2,00; кристалл. – 2,0–2,4	5,323; 5,35	α –5,75; β –7,28; γ –6,52– 6,56	11,344
$t_{\text{пл}}$, °C	3550	1412	937,4	231,88	327,5
$t_{\text{кип}}$, °C	4827	3249	2830	2270	1740
Содержание в земной коре, мас. %	0,1	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Углерод и кремний имеют выраженный *неметаллический* характер, т. е. являются кислотообразующими элементами. Ge проявляет такие же свойства, но в состоянии (II) это выражено очень слабо и его причисляют уже к *металлам*. Олово и свинец – типичные металлы. По отношению к водороду p-элементы 14 группы почти всегда имеют степень окисления (IV). Соединения ЭН_4 летучи. Известны нелетучие водородные соединения, бедные водородом: *купрен* $(\text{CH})_x$, *полисилан* $(\text{SiH}_2)_x$, *полигермены* $(\text{GeH})_x$ и $(\text{GeH}_2)_x$, но их свойства почти не изучены.

Углерод

Углеродом впервые стали считать уголь (каменный или древесный), хотя это далеко не чистый углерод. Если из угля удалить все примеси (кислород, водород, следы других элементов), то получится аморфный углерод. Для углерода характерно образование связи С – С. Эта связь очень прочна:

Связь	$\equiv \text{C} - \text{C} \equiv$ $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$	$= \text{N} - \text{N} =$ $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	$-\text{O} - \text{O} -$ $\text{HO} - \text{OH}$	$\text{F} - \text{F}$ F_2
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	374	250	210	159

Поэтому и возможны *органические соединения* с разнообразным сочетанием одинарных, двойных, тройных связей С–С: линейные, разветвленные, сшитые, циклические. Поскольку углерод может и отдавать, и присоединять электроны, то он проявляет степень окисления (IV) относительно электроотрицательных элементов и (–IV) относительно электроположительных элементов.

Кроме живых организмов, где углерод составляет основу всех органических веществ, он входит в природные продукты их разрушения (каменный уголь, нефть, озокерит, битумы, асфальты, природный газ). Углерод входит в состав минералов в виде карбонатов $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$, например кальцит CaCO_3 – мел, мрамор, известняк, которые образуют гигантские скопления. Свободный углерод встречается в двух аллотропных формах: *алмаз* и *графит*. К ним можно добавить третью форму: *карбин*. Иногда выделяют четвертую модификацию углерода, получаемую термическим разложением (карбонизацией) органических веществ, – *черный углерод*, например *сажа*.

Алмаз – это кристаллы кубической решетки, каждый атом С в алмазе прочно связан с четырьмя соседними атомами С. Это приводит к исключительной твердости алмаза (по шкале Моора – 10) и к отсутствию электронной проводимости. Алмазы можно получать искусственно из графита при 2000 °С и $p = 10^{10}$ Па или в замкнутом объеме при взрыве. Алмазы применялись в основном для изготовления украшений, сейчас до 80 % добываемых алмазов идет на промышленные нужды. Углерод в форме алмаза имеет очень высокую химическую стойкость. На него не действуют ни кислоты, ни щелочи. Сильные окислители частично окисляют

алмаз. При продолжительном нагреве без доступа воздуха алмаз превращается в графит.

Графит – слоистое кристаллическое вещество с гексагональной структурой. В соответствии с sp^2 -гибридизацией возникают полимерные молекулы $(C_2)_n$ – бесконечные слоистые цепи из шестичленных колец. Графит электропроводен, имеет металлический блеск и серый цвет. Прочность связей в слое (в цепи) 716 кДж/моль, между слоями – 5,74 кДж/моль. Графит хорошо проводит теплоту и электричество. Он легче вступает в реакции. В чистом кислороде воспламеняется свыше 690 °С. При нагревании с $KClO_3$ и HNO_3 графит образует графитовую кислоту, которая при быстром нагревании вспыхивает. Некоторые сорта графита при смачивании азотной кислотой с последующим нагревом вспучиваются («вспученный графит»). При обработке концентрированной серной кислотой в присутствии окислителей графит разбухает и становится синим. Графит широко применяется как сухая смазка, для изготовления электродов, карандашных стержней, для изготовления тиглей, огнеупорной черной краски и т. д.

Третья форма углерода – искусственно полученный *карбин* – черный порошок, решетка гексагональная из прямоугольных цепочек C_{∞} . Существует карбин различных типов: $(-C \equiv C - C \equiv C - C \equiv)_n$ – полиин, $(=C = C = C = C = C =)_n$ – поликумулен.

Карбин обладает фотопроводимостью и является полупроводником. Карбин был обнаружен в природе. Он так же устойчив, как графит и алмаз.

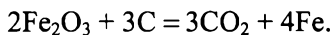
Черный углерод, или *уголь* (четвертая разновидность углерода) образуется при термическом разложении органических веществ (газа, нефти, древесины, животных остатков и т. д.) без доступа воздуха. Его свойства во многом определяются исходным материалом. Технически важными видами черного углерода являются кокс, древесный уголь, костяной уголь, животный уголь, сажа (технический углерод).

Различия в структуре и свойствах форм углерода связаны с особенностями гибридизации атомных орбиталей (см. гл. 4.1, § 3.2). Различным кристаллическим аллотропным модификациям углерода соответствуют определенные типы гибридизации: алмазу – sp^3 , графиту – sp^2 , карбину – sp . Сочетание этих форм позволяет получить углерод с уникальными свойствами: углеродное стекло,

углеволокно. Все разновидности углерода тугоплавки. Из графита и углепластиков делают сопла ракет и сопловые рули ракет. Алмаз при окислении кислородом дает CO_2 . Графит при окислении образует ряд промежуточных продуктов: графитовую кислоту (переменного состава) и меллитовую $\text{C}_6(\text{COOH})_6$. Карбины сгорают на воздухе при $250\ldots 350^\circ\text{C}$ с образованием CO_2 .

В начале 1980-х гг. была получена новая модификация углерода (sp^3 – sp^2 -гибридизация) – сферические молекулы C_{60} и C_{70} , названные *фуллеренами*. На их основе в последнее время разрабатываются целые направления по новым областям техники – сверхпроводники и сверхтвердые материалы, элементы ЭВМ, нанотехнологии (нанотрубки и др.). Следует отметить, что в фуллеренах связи между атомами углерода насыщены за счет взаимодействия друг с другом.

Углерод используют в химии и металлургии как восстановитель:



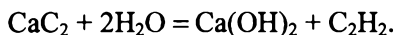
Каменный уголь используют для получения жидких углеводородов и их производных («сжижение угля») гидрированием угля различными методами: на уголь действуют водородом при 20 МПа и 450°C , иногда в присутствии катализаторов; уголь сжигают при недостатке кислорода до CO , затем действием водорода на CO получают метанол, углеводороды и их производные.

Соединения углерода (–IV)

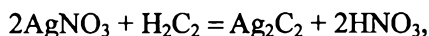
Углерод образует с менее электроотрицательными элементами *карбиды*, например Ca_2C . Поскольку углерод склонен образовывать гомоцепи, то большинство карбидов не соответствует по составу степени окисления углерода (–IV). Карбиды могут быть металлическими, ковалентными и ионоковалентными. Ковалентные карбиды SiC и B_4C_3 – полимерные, очень твердые, тугоплавкие и химически инертные соединения. Простейший ковалентный карбид – метан CH_4 – бесцветный газ без запаха, $t_{\text{кип}} = -128,49^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -161,56^\circ\text{C}$. CH_4 в больших количествах образуется при коксовании угля, при крекинге нефти. Часто встречается в залежах ка-

менного угля, в нефтяных газах. Углерод образует *перкарбиды*. Органическая химия – это химия перкарбидов водорода.

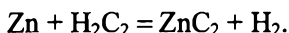
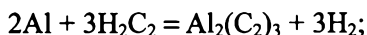
Ионно-ковалентные карбиды – это солеподобные кристаллические вещества. В присутствии воды они разлагаются с выделением углеводов:



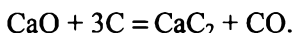
По природе выделяемого газа карбиды ионно-ковалентного типа можно рассматривать как производные конечного газа – метана, ацетилена, т. е. метаниды, ацетилениды и др. Из ионно-ковалентных карбидов наиболее изучены ацетилениды типа: $\text{M}_2^{\text{I}}\text{C}_2$, $\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2$, $\text{M}_3^{\text{II}}(\text{C}_2)_3$. Ацетилениды образуются по обменным реакциям в растворе:



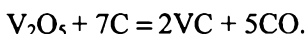
или непосредственным взаимодействием C_2H_2 с металлами:



Наибольшее практическое значение из них имеет карбид кальция CaC_2 . Его получают нагреванием CaO с углем в электропечах:

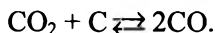


Металлические карбиды имеют переменный состав с общими формулами: MC (TiC , ZrC , HfC , VC , NbC , TaC), M_2C (Mo_2C , W_2C) или M_3C (Mn_3C , Fe_3C , Co_3C). Карбиды MC электропроводны, обладают металлическим блеском, высокой электропроводностью, образуют твердые растворы с металлами. Карбиды M_2C обладают высокой твердостью, жаропрочностью. Карбиды M_3C менее устойчивы. Они разлагаются разбавленными кислотами и выделяют смесь углеводов. Карбиды металлов получают при высоких температурах прокаливанием смеси металлов (или их оксидов) с углем в электропечах:

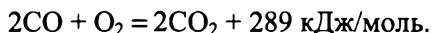


Соединения углерода (II)

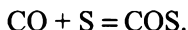
Наиболее известен из них *оксид (монооксид)* углерода CO, угарный газ. CO – ядовитый газ без цвета и запаха, образуется при сгорании углерода в недостатке кислорода, а также при взаимодействии CO₂ с раскаленным углем:



CO химически инертен. При нагревании проявляет восстановительные свойства, восстанавливает оксиды до металлов. При 700 °C CO на воздухе сгорает синим пламенем, выделяя большое количество теплоты:

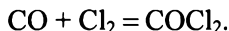


При нагревании окисляется серой:

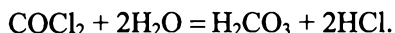


CO не соединяется с водородом, но применение катализаторов позволяет получить из CO и H₂ разнообразные органические вещества: газообразные, жидкие и твердые насыщенные и ненасыщенные углеводороды, простейшие спирты и альдегиды, углеводороды с разветвленной цепью.

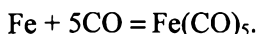
В присутствии катализатора или при облучении CO взаимодействует с хлором, образуя *оксохлорид (фосген, или хлористый карбонил)*:



Фосген – сильно ядовитый газ, бесцветный, с характерным запахом, использовался как боевое отравляющее вещество. В воде он медленно разлагается:

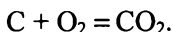


При повышенных температуре и давлении CO реагирует с металлами, образуя *карбонилы*, например карбонил железа:

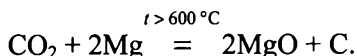


Соединения углерода (IV)

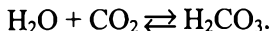
Это характерные для углерода соединения с более электроотрицательными элементами. При нагревании углерода на воздухе он взаимодействует с кислородом, образуя диоксид:



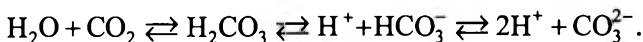
CO_2 – углекислый газ – при $p = 60$ атм и комнатной температуре конденсируется в бесцветную жидкость. При сильном охлаждении CO_2 застывает в снегообразную массу, которая возгоняется при 78°C . Он не поддерживает горения углерода и органических веществ, но окисляет элементы, у которых сродство к кислороду больше, чем у C:



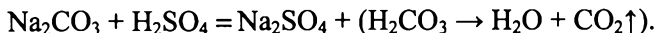
CO_2 растворим в воде (1: 1):



H_2CO_3 (угольная кислота) в свободном виде не выделена. H_2CO_3 – очень слабая кислота, незначительно диссоциирует в воде с образованием ионов H^+ , HCO_3^- . В водном растворе H_2CO_3 имеют место следующие равновесия:

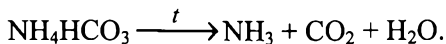


H_2CO_3 – двухосновная кислота, дает два вида солей: средние (углекислые, или карбонаты) типа $\text{M}_2^{II}\text{CO}_3$ и кислые (кислые углекислые, двууглекислые, или гидрокарбонаты) M^IHCO_3 . Под действием кислот карбонаты разлагаются:



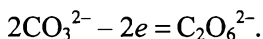
Из карбонатов наибольшее практическое значение имеют Na_2CO_3 (сода); K_2CO_3 (поташ); CaCO_3 (мел, известняк). Из гидрокарбонатов наиболее важен NaHCO_3 (пищевая сода). В растворе она гидролизруется слабо, щелочные свойства слабые. При нагре-

вании до 60 °С гидролиз усиливается и CO_2 бурно выделяется из раствора. Гидрокарбонат аммония при очень небольшом нагревании разлагается:

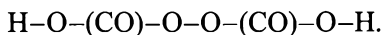


Кроме угольной кислоты, простейшими оксокислотами углерода являются: *щавелевая кислота* $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, *муравьиная кислота* HCOOH , *уксусная кислота* CH_3COOH . Муравьиная и уксусная кислоты одноосновны и образуют соли: формиаты и ацетаты. Щавелевая кислота двухосновна и образует два ряда солей: *средние соли* (оксалаты) $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и *кислые* (гидрооксалаты) MHC_2O_4 . Эти кислоты и их соли применяются во многих химических отраслях промышленности.

При электролизе концентрированных растворов карбонатов щелочных металлов на аноде образуются *пероксокарбонат-ионы* $[\text{C}_2\text{O}_6]^{2-}$:

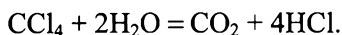


Пероксокарбонаты можно рассматривать как соли пероксокарбонной, или надугольной, кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$:

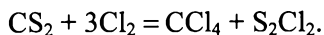


Сероуглерод (дисульфид углерода) CS_2 получают пропусканьем паров серы через слой раскаленного угля. CS_2 очень летуч, $t_{\text{кип}} = 46,2$ °С, $t_{\text{пл}} = -111,9$ °С, пары ядовиты и воспламеняются на воздухе. Применяется для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве, растворяет жиры, масла, смолы, воски, используется для экстрагирования этих веществ из сырья. Низшие сульфиды углерода, например CS , очень неустойчивы. Известен также газообразный *оксосульфид* углерода (карбонилсульфид) COS : $\text{S}=\text{C}=\text{O}$.

Из *галогенидов* C(IV) широко применяется четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) CCl_4 , $\rho = 1,593$ г/см³, $t_{\text{пл}} = -22,84$ °С, $t_{\text{кип}} = 76,7$ °С. При обычной температуре инертен, но взаимодействует с железом и алюминием. В присутствии этих металлов разлагается водой:

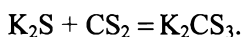


Получают его хлорированием сероуглерода в присутствии катализатора (MnCl_2):

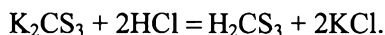


Тетрафторид CF_4 – бесцветный газ, получают его взаимодействием простых веществ или реакций AgF с CCl_4 при 300°C . Химически очень инертное вещество, используется как запирающая жидкость при низких температурах. Известны низшие фториды: C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , C_5H_{10} , C_6F_{12} , C_7F_{14} . Изучены тетрабромид углерода CBr_4 , тетраиодид углерода CI_4 . Применение находят *перфторированные жидкости* $\text{F} - (\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n - \text{F}$.

Трисульфидокарбонаты (тиокарбонаты) получают взаимодействием CS_2 с сульфидами:

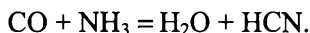


Тиосульфид водорода (тиоугольная кислота) H_2CS_3 получается взаимодействием тиокарбонатов с соляной или серной кислотой:

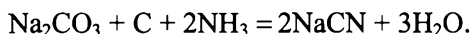


Известны смешанные оксосульфидо-карбонаты: $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{COS}_2]$ или $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{CO}_2\text{S}]$.

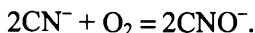
Реакция углерода с азотом протекает при очень высоких температурах. Наиболее важным из таких соединений является *цианид водорода* (цианистоводородная кислота, *синильная кислота*). Она может быть получена из CO и аммиака:



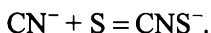
Это бесцветная подвижная жидкость со слабым запахом горького миндаля ($t_{\text{кип}} = 26,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -15^\circ\text{C}$, плотность $0,697 \text{ г/см}^3$). Она вытесняется из солей (цианидов) более сильными кислотами. Имеет две таутомерные формы: $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ (цианид водорода), или $\text{H} - \text{N} = \text{C}$ (изоцианид водорода). Поэтому HCN можно отнести и к соединениям C(II) и к соединениям C(IV) . HCN – сильнейший яд, как и ее соли щелочных металлов. Соли ее используют при добыче золота. *Цианиды* получают восстановлением карбонатов углеродом при нагревании в токе аммиака:



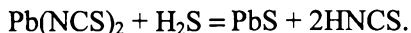
При нагревании растворов цианидов они окисляются кислородом воздуха, образуя *цианаты*:



При кипячении водных растворов цианидов с серой образуются *роданиды* (роданистокислые соли):



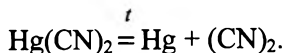
Роданистоводородная кислота ($\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$) – бесцветная маслянистая жидкость с резким запахом, $t_{\text{пл}} = 5^\circ\text{C}$. В безводном состоянии ее получают нагреванием роданида свинца или ртути в токе сероводорода:



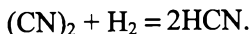
Применение находит роданид аммония при крашении тканей. Его получают:



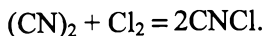
При нагревании цианидов малоактивных металлов образуется *дициан* (CN_2), или $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$:



Дициан – очень реакционноспособный ядовитый газ ($t_{\text{пл}} = -27,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -21,2^\circ\text{C}$). По химическим свойствам дициан похож на галогены, роль атома Г играет группировка $(\text{CN})^-$. При взаимодействии с кислородом дициан дает очень высокотемпературное пламя ($\approx 4780^\circ\text{C}$). При взаимодействии с водородом он образует HCN :

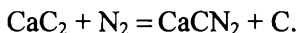


Дициан может выступать как восстановитель:

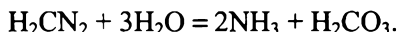


При нагревании он полимеризуется, эта способность дициана широко используется в синтезе.

Из соединения углерода с азотом, или *цианамидов*, важное значение имеет цианамид кальция CaCN_2 . Его получают окислением карбида кальция азотом при нагревании:



Цианамид кальция применяют как удобрение и в синтезе производных углерода. Исходная кислота, цианамид водорода H_2CN_2 – очень слабая кислота, растворима в воде, спирте и эфире. В воде разлагается:



Широко используется *дициандиамид*: $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$. Цианамид полимеризуется, образуя кольцеобразные тримерные молекулы *меламина* $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$, который применяют для получения меламино-формальдегидных смол.

Существует обширный класс соединений углерода с азотом: *карбамид*, или мочевина, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, *гуанидин* и их производные. Мочевину получают действием CO_2 на водный раствор NH_3 при $t = 130^\circ\text{C}$ и $p = 10^7$ Па:

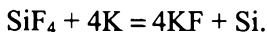


Ее используют как удобрение, в производстве пластмасс (мочевиноформальдегидные смолы) и лекарств (люминал, веронал). В воде мочевина разлагается с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Мочевина способна полимеризоваться, образуя *биурет* $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ и *триурет* $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$. Мочевина может образовывать циклическое соединение $\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ (циануровая, или трициановая, кислота).

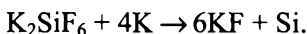
Известны *пероксидные* соединения C(IV): надугольная кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$; мононадугольные кислоты H_2CO_4 и H_2CO_5 . Изучены твердые соли надугольной кислоты K и Pb – *перкарбонаты*, например, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Надуглекислый K (перкарбонат K) применяется в аналитической химии.

Кремний

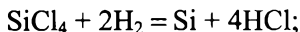
По числу валентных электронов кремний – аналог углерода. Чистый кремний получен металлотермическими методами. Один из них – восстановление металлическим калием тетрафторида кремния:



Возможно восстановление кремния из гексафторсиликата калия металлическим калием:



Технически чистый кремний получают восстановлением SiO_2 в электрической дуге между графитовыми электродами. Кремний (в виде сплава с железом – ферросилиция) получают также восстановлением кварца SiO_2 углем в электропечах в присутствии железа. Ферросилиций применяют в металлургии для раскисления железа и для уменьшения в железе содержания углерода. Его используют как кислотостойкий металл. Технически чистый кремний (2...5 % Fe) применяют для раскисления меди и ее сплавов, для получения водорода и как восстановитель в пирометаллургии. Кремний, как типичный полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,08 эВ широко применяется в электротехнике и полупроводниковой технике для изготовления диодов, транзисторов, высоковольтных тиристоров, фотопреобразователей и др. Полупроводниковый кремний особой чистоты получают восстановлением SiCl_4 или SiHCl_3 водородом или разложением моносилана SiH_4 при 400...600 °C:



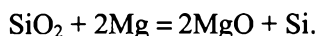
Из расплава полупроводникового кремния выращивают монокристаллы с заданными свойствами способом бестигельной зонной плавки или методом Чохральского (при вытягивании затравки с вращением).

Из соединений кремния широко применяют *силикаты*, *кремнийорганические соединения*, летучие *гидриды кремния*, или *сила-*

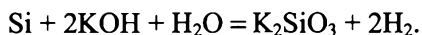
ны. Эфиры кремниевой и поликремниевых кислот служат связующими в керамической отрасли промышленности, для получения лаков, стекла, белой сажи и аэросила. Алкоксоаминосиликаты используют как водоотталкивающие пропитки и покрытия, это класс гидрофобизирующих кремнийорганических жидкостей – ГКЖ. Песок, основной частью которого является SiO_2 , в огромных количествах используют в строительстве.

Чистый кристаллический кремний хрупок, электропроводен как графит, электропроводность возрастает при нагревании. Крупнокристаллический кремний химически мало активен. Он с трудом загорается, не растворим в кислотах. При температуре белого каления он соединяется с O_2 и N_2 , а в электрической дуге и с водородом. При нагревании сплавляется со многими металлами, кроме щелочных. В ряде случаев при этом образуются силициды, например силицид магния Mg_2Si . С другими металлами, например, с алюминием, он дает твердые растворы, но при охлаждении выделяется вновь.

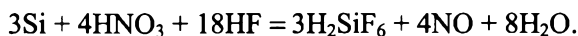
Кремний существует в двух структурных модификациях: кристаллической и аморфной. Кристаллический кремний получают перекристаллизацией из металлических расплавов (Zn , Al и др.). Аморфный кремний получают восстановлением SiO_2 магнием:



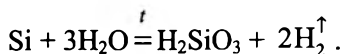
Аморфный кремний более реакционноспособен, чем кристаллический. Он реагирует с фтором, при 400°C – с хлором, при 600°C – с кислородом, при 1000°C – с азотом, при 2000°C – с углеродом. Кремний взаимодействует с едкими щелочами:



Из кислот на кремний действует плавиковая кислота и ее смесь с HNO_3 :



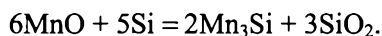
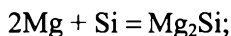
С водой кремний реагирует только при нагревании:



Наиболее устойчивыми соединениями кремния являются *диоксид* SiO_2 и его производные *силикаты*. Большинство других соединений кремния разлагается в присутствии кислорода. Соединения кремния с водородом загораются на воздухе, быстро разлагаются щелочами. Более устойчивы алкилпроизводные кремния SiR_4 . Исключительно устойчивы *карбиды* кремния. *Галогениды* кремния также достаточно устойчивы, но гидролизуются водой. Гидролитически нестойки соединения, содержащие связи $\text{Si} - \text{N}$. С фосфором кремний образует соединение SiP , с мышьяком – SiAs и SiAs_2 , с сурьмой и висмутом не соединяется. Связи $\text{Si} - \text{Si}$ разрываются водой даже на холоду. Напротив, связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ очень устойчивы, известны многочисленные *полисилоксаны*, содержащие такие связи.

Металлоподобные соединения кремния

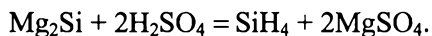
При взаимодействии некоторых металлов и оксидов с кремнием при температурах $700 \dots 1200^\circ\text{C}$ образуются *силициды*:



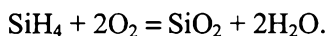
Силициды похожи на карбиды. Из силицидов щелочных металлов получен только силицид лития Li_6Si_2 . Силициды щелочно-земельных металлов известны более широко. Они разлагаются водой. Большинство силицидов других металлов устойчиво к воде и к разбавленным кислотам.

Соединения Si(IV)

При действии разбавленной HCl или H_2SO_4 на силицид магния Mg_2Si получают гидриды кремния, или *силаны*, SiH_4 , Si_2H_6 и до Si_6H_{14} :

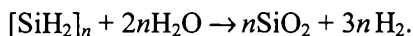


По физическим свойствам они аналогичны углеводородам метанового ряда, но очень реакционноспособны. На воздухе сгорают до SiO_2 :



В полисиланах кремний связан связью Si–Si, которая менее прочна, чем C–C. Кроме *моносилана*, *дисилана*, *трисилана* и *тетрасилана*, получены *пентасилан* Si_5H_{12} и *гексасилан*. Все они газообразны, при доступе воздуха загораются и взрывают. Эти летучие гидриды кремния, особенно моносилан, дисилан и их некоторые алкилпроизводные применяют в электронной, радиотехнической химической и других отраслях промышленности. Моносилан применяют для получения поликристаллического кремния, эпитаксиальных и аморфных гидрогенизированных пленок кремния, диэлектрических пленок оксида и нитрида кремния, электропроводящих вольфрамкремниевых и кобальткремниевых пленок. Дисилан применяют для получения низкотемпературных эпитаксиальных пленок кремния и аморфных гидрогенизированных пленок кремния для солнечных батарей.

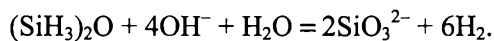
Получен *полисилан* $[\text{SiH}_2-]_n$ при разложении Ca_2Si ледяной уксусной кислотой. Полисилан – аналог парафина – светло-коричневое твердое вещество, воспламеняющееся на воздухе. Водой он разлагается с выделением водорода:



С галогенами силаны реагируют со взрывом. При осторожном действии на силаны галогенов или галогенидов можно постепенно заменить в силане атомы водорода на атомы галогена: SiHF_3 , SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , SiH_3Br , SiH_2Br_2 , SiHBr_3 , SiH_3I , SiI_2H_2 , SiIH_3 . Галогензамещенные силаны разлагаются водой, при этом получают силоксаны. Взаимодействием броммоносилана с водой получен дисилоксан $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$:

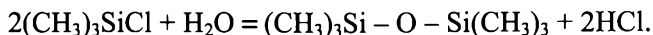


Это газ без цвета и запаха, устойчив на воздухе, при поджигании горит с образованием SiO_2 . Щелочами он быстро разлагается:



Получен жидкий *тетрасилоксан* $(\text{Si}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Известны органические производные силоксанов, в которых атомы H замещены органическими радикалами (органосилоксаны). Значительно ус-

тойчивее силанов *алкилпроизводные* кремния, т. е. соединения кремния с органическими радикалами: SiR_4 или Si_2R_6 . При разложении водой триалкилгалогенсиланов получают алкилзамещенные силоксаны – *силиконы*:

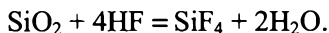


Низкомолекулярные силиконы – подвижные жидкости, высокомолекулярные – вязкие вещества. Их применяют как смазки, в том числе высокотемпературные, в качестве гидрофобных пропиток (ГКЖ) и пленок. При их вулканизации получают термостойкие силиконовые каучуки и смолы.

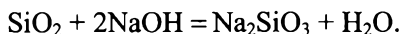
Соединения, в которых атомы Si связаны через имидные группировки, называют *силазанами*. Силазаны не склонны к образованию длинных цепей, так как происходит их замыкание в цикл. Из циклических известны гексаметилциклотрисилазан $(\text{CH}_3)_6(\text{SiNH})_3$ и октаметилциклотетрасилазан $(\text{CH}_3)_8(\text{SiNH})_4$.

Наиболее устойчивым соединением кремния (IV) является *диоксид* SiO_2 – кремнезем. Это твердое, бесцветное вещество. SiO_2 – основная составляющая осадочных пород, кроме того, в горных породах содержится около 43 % SiO_2 , т. е. SiO_2 составляет почти половину земной коры по массе. Кремнезем в основном встречается в виде кварца. Из разновидностей кварца известны горный хрусталь, темно-коричневый дымчатый кварц (дымчатый топаз), желтый цитрин, розовый кварц, зеленый хризопраз, фиолетовый аметист. SiO_2 существует в виде кристобалита и тридимита $(\text{SiO}_4)_n$. Аморфный SiO_2 встречается в виде кизельгура или инфузорной земли. SiO_2 переходит в аморфное стеклообразное состояние (кварцевое стекло), химически и термически очень стойкое. Ксерогель SiO_2 встречается в виде опала – неполностью обезвоженного $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В результате обезвоживания опала образуется халцедон и его разновидности: агат, оникс, гелиотроп и др.

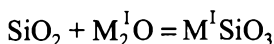
Плавиновая кислота растворяет обычный оксид кремния:



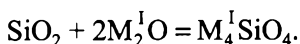
Щелочи медленно растворяют SiO_2 , переводя его в соли кремниевой кислоты – *силикаты*:



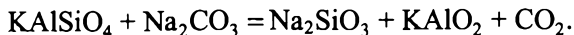
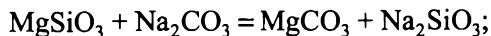
Силикаты бесцветны, тугоплавки, нерастворимы в воде, кроме Na_2SiO_3 . Обычное стекло получают сплавлением кварцевого песка (SiO_2), соды (Na_2CO_3) и известняка (CaCO_3). При замене CaCO_3 на PbCO_3 в сочетании с заменой Na на K получается свинцовое стекло (искусственный хрусталь). Оно имеет высокий показатель преломления. Цветные стекла получают добавкой соединений Co (синий цвет), CrO_3 (изумрудный цвет), соединений Mn (фиолетовый цвет) и т. д. Самый чистый кварцевый песок применяют для приготовления фарфора путем сплавления его с каолином (белой глиной). Силикаты получают при сплавлении SiO_2 с основными оксидами. Наиболее просты по структуре метасиликаты:



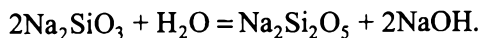
и ортосиликаты:



Кремниевая кислота выделяется из растворов другими кислотами, в том числе очень слабой угольной. Кремниевая кислота имеет ряд модификаций с общей формулой $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или H_2SiO_3 , – метакремниевая кислота, $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или H_4SiO_4 – ортокремниевая кислота. Существуют поликремниевые кислоты: $(\text{OH})_3\text{Si} - [\text{O} - \text{Si}(\text{OH})_2]_n - \text{Si}(\text{OH})_3$. Нагреванием поликремниевых кислот можно получить *силикагель* – высокодисперсный SiO_2 , прекрасный сорбент (осушитель). Более тонкой обработкой поликислот получают *аэросил*, это отличная антислеживающая добавка для высокодисперсных порошков, наполнитель для резиновых смесей. Все силикаты реагируют с расплавами щелочных карбонатов:

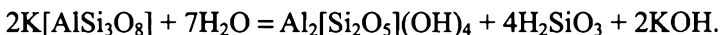


Водные растворы силикатов щелочных металлов обладают сильной щелочной реакцией вследствие гидролиза:



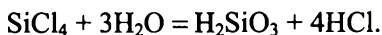
В природе распространены сложные силикаты общей формулы: $x\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{M}^{\text{II}}\text{O}$. Из них наиболее часто встречаются алюмо-

силикаты. Это полевые шпаты: ортоклаз $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$; альбит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$; анорит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$. В результате выветривания алюмосиликаты распадаются на кварц (песок), глину и каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или каолин $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. Окраска глин зависит от примесей. Глины имеют тот же состав $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, что и каолин, но отличаются пластичностью во влажном состоянии. Природный каолин образуется при естественном гидролизе полевого шпата:



Силикаты широко применяют в промышленности и технике. Основой фарфоровой промышленности является водный силикат алюминия (каолин). В стекольном производстве используют свойство силикатов застывать из расплавов в виде стекла. На образовании кристаллогидратов силикатов основано затвердевание бетона и цементных растворов. Силикаты (пермутиты) используют для очистки воды, силикатом является ультрамариновая краска. Природные ксерогели алюмосиликатов служат отбеливателями минеральных, животных и растительных жиров. Широко применяют в технике сплавы силикатов щелочных металлов – «жидкое стекло». Растворимое стекло получают сплавлением кварцевого песка с содой или поташом. Фарфор получают сильным прокаливанием смеси каолина, порошка полевого шпата и кварца с добавлением воды. Фарфор обжигают при температуре 1200 °С.

Непосредственно из простых веществ получают *галогениды*: SiF_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 . Галогениды гидролизуются:



Наиболее сильно кислотные свойства проявляет SiF_4 . Он взаимодействует с основными фторидами:

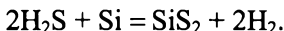


Гексафторсиликат-ион $[\text{SiF}_6]^{2-}$ очень устойчив. Гексафторсиликат водорода H_2SiF_6 (*гексафторкремниевая кислота*) существует только в водных растворах. Это сильная кислота. Фторсиликаты

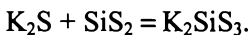
металлов получают действием плавиковой кислоты на смесь SiO_2 и фторидов:



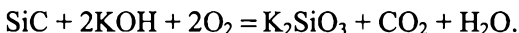
Сплавлением аморфного кремния с серой получают *дисульфид* кремния SiS_2 . Его можно получить из H_2S :



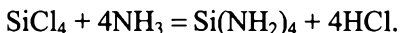
SiS_2 разлагается водой. При сплавлении с сульфидами щелочных металлов он образует тиосиликат:



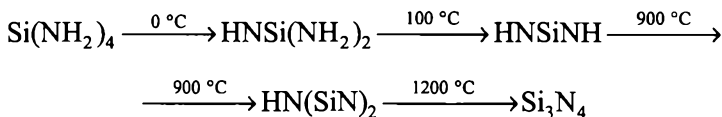
При сплавлении кварцевого песка и кокса получается *карбид* кремния SiC (карборунд). SiC широко используется в радиотехнике, а также как абразивный и теплоизоляционный материал. Он тугоплавок ($t_{\text{пл}} = 2830^\circ\text{C}$), химически очень стоек. Разрушается только при нагревании в смеси $\text{HF} - \text{HNO}_3$ и при сплавлении с щелочами в присутствии окислителя:



Большой химической стойкостью и жаропрочностью обладает *нитрид* кремния Si_3N_4 . Это твердый тугоплавкий белый порошок. Его получают сложным путем:



Далее при нагревании идет ряд превращений:

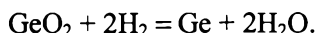


Кристаллы Si_3N_4 бесцветны, имеют свойства полупроводников. Нитрид кремния применяют в качестве химически стойкого и огнеупорного материала.

Германий, олово, свинец

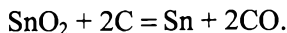
Ge, Sn и Pb – полные электронные аналоги.

Германий – рассеянный элемент. Его минералы встречаются редко: аргирордит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, германит – медно-железный тиогерманат $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{GeS}_2$. В виде примесей германий встречается в редких минералах: самарските, танталите, гадолините, в некоторых цинковых рудах. В остатках от переработки цинковых руд содержится до 0,25 % GeO_2 . Германий содержится в золе каменных углей (до 1 %), в силикатах и природных сульфидах. Германий получают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, из золы некоторых каменных углей, из отходов коксохимии. Эти отходы, содержащие германий, обогащают и получают германиевый концентрат. Для получения особо чистого полупроводникового германия концентрат обрабатывают соляной кислотой в присутствии окислителя. Полученный GeCl_4 гидролизуют. Образовавшийся GeO_2 высушивают и восстанавливают водородом при 650...700 °C:

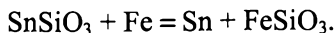
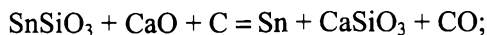


Восстановленный германий расплавляют при 1000 °C и очищают зонной плавкой или выращиванием монокристаллов в вакууме.

Важнейшей оловянной рудой является касситерит SnO_2 . Касситериту часто сопутствует оловянный колчедан (станнин) $\text{SnS}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$. Изредка встречается самородное олово в месторождениях золота. Получают олово восстановлением касситерита углем:



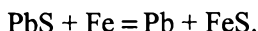
Полученное олово загрязнено шлаками (SnSiO_3), от которых его очищают в печах добавкой негашеной извести, железа и угля:



Важным источником олова являются отходы белой жести – луженого железа. Олово из отходов белой жести получают элект-

тролизом в растворе NaOH, либо обработкой белой жести сухим хлором с образованием SnCl_4 .

Наиболее распространенной свинцовой рудой является свинцовый блеск, или галенит, PbS . Часто встречается англезит PbSO_4 (свинцовый купорос), церуссит (белая свинцовая руда) PbCO_3 , реже – пироморфит (зеленая или пестрая свинцовая руда) $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ и миметезит $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$. Получают свинец различными способами, переводя его соединения в сульфид и затем восстанавливая:

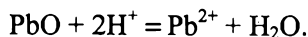
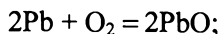


Германий – хрупкий, серебристо-белый, внешне похож на металл, но имеет алмазоподобную решетку. Компактный германий на воздухе не окисляется, выше 650°C соединяется с кислородом. С водородом не взаимодействует, плохо растворяет его, сплавляется с другими металлами. В соляной и разбавленной серной кислотах нерастворим, в горячей концентрированной H_2SO_4 растворяется с выделением SO_2 . HNO_3 переводит его в $\text{Ge}(\text{OH})_4$. В разбавленных щелочах не растворяется, в концентрированных, особенно в присутствии H_2O_2 , растворим полностью, т. е. проявляет амфотерные свойства. Соединения $\text{Ge}(\text{II})$ стремятся перейти в $\text{Ge}(\text{IV})$. Германий образует как летучие, так и твердые (ненасыщенные) соединения с водородом, гетерополикислоты. Германыты и фторгерманаты изоморфны аналогичным соединениям кремния.

Олово полиморфно. β -модификация устойчива выше $13,2^\circ\text{C}$ (плотность $7,28 \text{ г/см}^3$). При охлаждении олово переходит в α -модификацию (серое олово) с плотностью $5,75 \text{ г/см}^3$. При этом переходе олово рассыпается в порошок («оловянная чума» в Европе в XVII в.). В обычных условиях олово – серебристо-белый металл, довольно мягкий и ковкий, его можно прокатать до тонких листов (станиоль). Выше 161°C олово переходит в ромбическую γ -модификацию. При обычной температуре олово устойчиво к воздуху и воде. При нагреве окисляется. Пары олова сгорают до SnO_2 .

Свинец – темно-серый металл с типичной для металла структурой. Свинец образует сплавы с другими металлами. С ртутью образует амальгамы. В разбавленных кислотах не растворяется.

В большинстве случаев на поверхности свинца образуется нерастворимое соединение, которое защищает его от дальнейшего действия кислот: с серной кислотой – PbSO_4 , с плавиковой кислотой – PbF_2 . Это свойство свинца используется в свинцовых аккумуляторах. При доступе кислорода свинец взаимодействует со всеми кислотами и с водой:

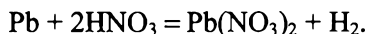


Тонкоизмельченный свинец пирофорен. Ge, Sn и Pb растворяются друг в друге в ограниченных пределах, образуя эвтектические сплавы: припой (73,9 % Sn + 26,1 % Pb), типографский сплав, баббиты.

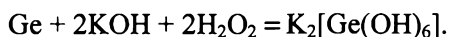
В ряду Ge – Sn – Pb отчетливо идет усиление металлических свойств. Ge и Sn устойчивы на воздухе. Pb окисляется, покрывается синевато-серой оксидной пленкой, быстро теряет металлический блеск. При нагревании Ge, Sn, Pb соединяются со многими неметаллами. В ряду напряжений Ge стоит после водорода, а Sn и Pb – непосредственно перед водородом. Ge не вытесняет водород из разбавленных кислот. Свинец и олово взаимодействуют с разбавленными кислотами (HCl , H_2SO_4), выделяя водород, но свинец быстро покрывается на поверхности слоем нерастворимых солей PbCl_2 и PbSO_4 и становится устойчивым к кислотной среде. Ge под действием крепкой азотной кислоты переходит в германиевую кислоту H_2GeO_3 ($\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), а олово – в оловянную кислоту H_2SnO_3 ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). В разбавленной HNO_3 олово ведет себя как металл, т. е. переходит в нитрат:



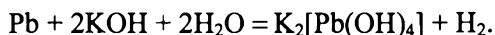
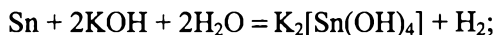
Свинец в HNO_3 любой концентрации дает нитрат:



В щелочах германий растворяется только в присутствии сильного окислителя, например H_2O_2 :



Свинец и олово реагируют с водными растворами щелочей с образованием тетра- или гексагидроксостаннатов или плюмбатов:



Германий как типичный полупроводник служит основным материалом в полупроводниковой технике. Его широко применяют в диодах, транзисторах, термо- и фоторезисторах и как материал для линз в ИК-приборах. Кроме того, германий входит в состав сплавов. Олово используют для изготовления «белой жести», припоев и сплавов (бронза). Свинец – основной материал для оболочек кабелей, для трубопроводов в ряде производств. Его используют для изготовления дроби, аккумуляторных пластин, химической аппаратуры и как безыскровый облицовочный материал в огне- и взрывоопасных производствах.

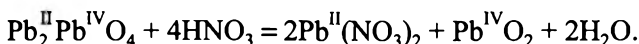
Металлоподобные соединения Э

Ge, Sn и Pb способны образовывать с Mg соединения типа $\text{Mg}_2\text{Э}$ (подобно Mg_2Si): Mg_2Ge – *германид*; Mg_2Sn – *станнид*; Mg_2Pb – *плюмбид*. Известны соединения с другими металлами: Na_2Sn , NaSn , NaSn_2 .

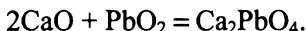
Соединения Э(II) и Э(IV)

Для элементов подгруппы Ge характерны степени окисления (II) и (IV). Для Ge более характерны соединения (IV). У олова устойчивы оба ряда соединений. Для свинца более устойчивы соединения Pb(II). В связи с этим соединения Ge(II) и Sn(II) являются сильными восстановителями, а соединения Pb(IV) – сильными окислителями. Германий в галогенидах, оксидах и сульфидах имеет степени окисления (II) и (IV). По отношению к водороду и алкильным радикалам он четырехвалентен, но не установлено, какую он имеет здесь степень окисления. Соединения Ge(II) неустойчивы и окисляются до Ge(IV). Свинец может давать соединения Pb(IV), которые менее устойчивы. Pb^{4+} как свободный положительный ион существует в водных растворах в минимальных количествах. Он образует комплексные анионы типа $[\text{PbCl}_6]^{2-}$ от PbCl_4 или $[\text{PbO}_3]^{2-}$ и $[\text{PbO}_4]^{4-}$ от PbO_2 , или $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ от $\text{Pb}(\text{OH})_4$.

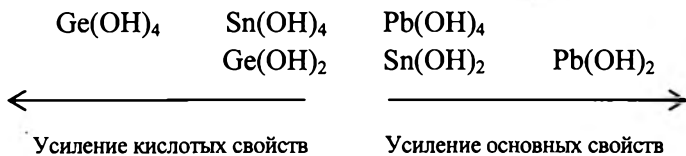
Для всех этих элементов известны ЭО и ЭО₂ – оксиды и диоксиды. При нагревании на воздухе Ge и Sn образуют ЭО₂, а свинец – PbO. Диоксиды GeO₂ и SnO₂ белого цвета, тугоплавки. PbO₂ – черно-коричневый, при нагревании разлагается. Широко применяется свинцовый сурик Pb₃O₄ (оранжево-красный) – 2PbO · PbO₂, или Pb₂PbO₄ – ортоплюмбат (II) свинца (IV). В этом соединении свинец имеет разную степень окисления:



ЭО₂ малоактивны, в воде не растворяются. В ряду GeO₂ – SnO₂ – PbO₂ усиливаются основные свойства. GeO₂ растворяется в горячих щелочах, SnO₂ амфотерен, при нагревании в H₂SO₄ дает Sn(SO₄)₂. SnO₂ и PbO₂ при сплавлении со щелочами или оксидами щелочных металлов образуют соединения соответствующих кислот:

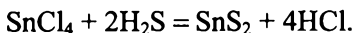


Оксиды (ЭО) Ge и Sn черного цвета, PbO – желтовато-красный. В воде почти нерастворимы. Соответствующие гидроксиды Э(II) и Э(IV) получают косвенным путем. Это – аморфные осадки белого цвета, кроме коричневого Ge(OH)₂ и бурого Pb(OH)₄. Все гидрооксиды амфотерны.

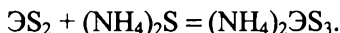


Ge(OH)₄ – очень слабая кислота; Pb(OH)₂ – слабое основание. Эти гидрооксиды растворяются и в щелочах и в кислотах. В щелочах они дают соли M^IЭО₃ или M^IЭО₂ – германаты, станнаты и плюмбаты.

Дисульфиды образуются действием H₂S на подкисленные растворы производных Э(IV):

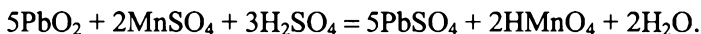


Известны GeS_2 и SnS_2 . В воде и в разбавленных кислотах они не растворяются, реагируют со щелочами и основными сульфидами:



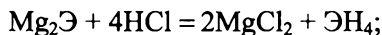
Тетрагалогениды ЭГ_4 известны во всех сочетаниях, кроме PbBr_4 и PbI_4 . По физическим свойствам они напоминают соединения типа SiCl_4 или CF_4 . Устойчивы комплексные соединения ЭГ_4 с галогеноводородными кислотами типа $\text{H}_2[\text{ЭГ}_6]$. Так, из смеси растворов SnCl_4 и NH_4Cl образуется $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$.

Для Ge, Sn и Pb (IV) соли кислородсодержащих кислот малохарактерны. Получены сульфаты $\text{Э}(\text{SO}_4)_2$ и ацетаты $\text{Э}(\text{CH}_3\text{COO})_4$. Производные Pb – очень сильные окислители. PbO_2 в присутствии H_2SO_4 окисляет Mn^{2+} до марганцевой кислоты, хотя HMnO_4 является весьма сильным окислителем:



На окислительных свойствах Pb(IV) основана работа свинцовых аккумуляторов (см. гл. 16, § 16.4).

Известны гидриды этих элементов (*германы, станны и плюмбаны*). Плюмбан PbH_4 неустойчив и в свободном виде не выделен. Гидриды Э(IV) получают действием разбавленных кислот на некоторые германиды и станиды:

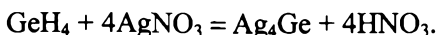


Для германия получены моногерман GeH_4 , дигерман Ge_2H_4 , тригерман Ge_3H_8 и более сложные соединения. Моногерман применяют для получения высокочистого германия, гидрогенизированных кремнийгермановых пленок для солнечных батарей. Моногерман получают взаимодействием GeCl_4 с натрийборгидридом NaBH_4 :

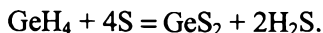


Интерес представляет метод электрохимического восстановления кислородсодержащих *германатов* металлов в водно-щелочном растворе электролита на металлическом электроде из ртути, нике-

ля или меди. При пропускании GeH_4 через раствор AgNO_3 образуется германид серебра:



При пропускании GeH_4 над тонкодисперсной серой при ярком освещении получается GeS_2 :



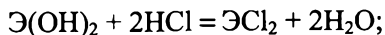
Известны ненасыщенные твердые полигидриды (полигермены) $[\text{GeH}]_x$ и $[\text{GeH}_2]_x$.

Широко применяется и *станнан*. Его получают восстановлением хлорида олова неорганическими гидридами металлов, например взаимодействием водных растворов боргидрида натрия с солянокислым раствором тетрахлорида олова:



SnH_4 – довольно устойчивое соединение, при обычных условиях он хранится несколько суток.

Галогениды ЭГ_2 – типичные соли. Галогениды Ge(II) малоустойчивы. В ряду *гидроксидов* $\text{Ge(OH)}_2 - \text{Sn(OH)}_2 - \text{Pb(OH)}_2$ усиливаются основные свойства. Соли Ge(II) в растворах разлагаются водой полностью. Соли Pb(II) гидролизуются мало. Соли Sn(II) занимают промежуточное положение. Соединения Sn(II) – сильные восстановители. Их растворы на воздухе окисляются. Соли *кислородсодержащих кислот* для Sn(II) малохарактерны. Из них используется SnSO_4 – для электролитического лужения. Соли Pb(II) труднорастворимы в воде. Хорошо растворяются $\text{Pb(NO}_3)_2$ (нитрат) и $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ (ацетат). *Оксиды* Э(II) и их *гидроксиды* Э(OH)_2 – амфотерны. Они реагируют и с кислотами, и со щелочами:



У производных Ge(II) преобладают кислотные, а у Pb(II) – основные свойства. Гидрооксостаннаты (II) типа $\text{Na}_2[\text{Sn(OH)}_4]$ и гидрооксоплюмбаты (II) типа $\text{Na}_2[\text{Pb(OH)}_4]$ менее устойчивы, чем соединения Э(IV) , например $\text{Na}_2[\text{Sn(OH)}_6]$.

Сульфиды ЭS – устойчивые соединения. Известен нитрид Ge_3N_2 – темно-коричневый порошок, гидролизуется в воде. Нитриды свинца неизвестны. Получен имид свинца PbNH , он очень неустойчив, взрывается при нагревании и при контакте с водой.

p-элементы 15 группы

В 15 группу входят пять *p*-элементов (табл. 22.3):

№ 7, азот N (лат. *Nitrogenium* – рождающий нитраты; рус. «азот» – от греч. «азотикус» – безжизненный);

№ 15, фосфор P (лат. *Phosphorum*, от греч. «фосфорос» – светоносный);

№ 33, мышьяк As (лат. *Arsenium*, в США – *Arsenicum*, от греч. «арсен» – сильный, мощный; рус. «мышьяк» – от слова «мышь», отравя для мышей);

№ 51, сурьма Sb (лат. *Stibium*, от греч. «стибт» – сурьмяный блеск; рус. «сурьма» от тюрк. «скюрме» – косметическая чернь);

№ 83, висмут Bi (лат. *Bismutum*, от нем. *Wismuth: Wiese* – луг, *muthen* – добывать – добываемый на лугах).

Физические свойства представлены в табл. 22.4.

Увеличение в ряду N – P – As – Sb – Bi размеров атома и иона, а также снижение энергии ионизации приводит к ослаблению неметаллических признаков и к усилению металлических. Элементы 15 группы имеют во внешнем слое 5 электронов ($ns^2 np^3$), поэтому можно ожидать склонности к пополнению этого слоя до 8 электронов ($ns^2 np^6$), т. е. степени окисления (–III).

Таблица 22.3

Константы и распространенность *d*-элементов 15 группы

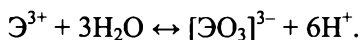
Константа	Элемент				
	N	P	As	Sb	Bi
Атомная масса	14,0069	30,974	74,9216	121,75	208,980
Валентные электроны	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
Радиус атома, нм	0,071	0,13	0,148	0,161	0,182
Радиус иона Э^+ , нм	0,148	0,186	0,192	0,161	0,182
Э^{3-} , нм	0,005	0,035	0,047	0,062	0,074
Содержание в земной коре, мас. %	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Таблица 22.4

Физические свойства *p*-элементов 15 группы

Элемент	Внешний вид	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Азот	Бесцв. газ	0,978 (тв.) 0,808 (ж.)	209,86	-195,8
Фосфор	Белый (желтый) Красный Фиолетовый Черный	1,82 2,20–2,30 2,36 2,70	44,1 590 (давл.) 593 (давл.) —	280
Мышьяк	Серый(α)-трикл. Черный(β)-аморф. Желтый(γ)-кубич.	5,727 4,7 – 5,1 1,97	817 (давл.) Переход в α 270 Переход в α 31–32	возг. 633
Сурьма	Серебр.-бел. тригон. или кубич.	6,684	630,5	1750
Висмут	Серебр.-бел., геса- гон. или ромбич.	9,78 9,80	271,3	1564

В водных растворах они могут давать ионы Э^{3+} . Однако соли этих ионов склонны к гидролизу:



Гидроксиды Э(V) имеют кислотный характер.

Азот

Азот – типичный неметалл, по электроотрицательности уступает только фтору и кислороду. Степени окисления у азота могут быть: (–III), (–II), (–I), (I), (II), (III), (IV), (V). Основная масса азота на Земле ($4 \cdot 10^{15}$ т) находится в атмосфере. Из минералов промышленное значение имеют чилийская селитра NaNO_3 и индийская KNO_3 . Азот входит в состав всех живых организмов. Азот обнаружен во Вселенной (газовые туманности, кометы, атмосферы больших планет). В лаборатории азот получают нагреванием до 70 °C концентрированного раствора NH_4NO_3 :

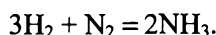
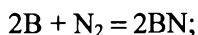
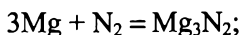


В технике азот получают ректификацией жидкого воздуха. В 1 л воды растворяется при 0 °C 23,6 мл чистого азота.

Молекула азота двухатомна и диссоциирует с трудом. Диссоциация при 3000 °С не идет, при 5000 °С – незначительно. Молекулярный азот в обычных условиях химически инертен, реагирует лишь с литием с образованием нитрида лития Li_3N . Атомарный азот взаимодействует с S, P, As, Hg и некоторыми металлами, образуя *нитриды*. Молекулярный азот при нагревании взаимодействует с металлами, образуя нитриды (Mg_3N_2). В жизненных процессах азот играет не меньшую роль, чем углерод. Азот попадает в почву с дождем в виде азотистой и азотной кислот и с азотными удобрениями. Переработка азота в растениях идет за счет микроорганизмов. Возможно, так образуются мочевины, соли мочевой кислоты и частично аминокислоты.

Соединения N(–III)

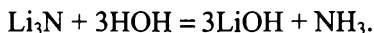
Соединения азота с электроположительными элементами называют *нитридами*. Нитриды получают непосредственным взаимодействием простых веществ при высоких температурах:



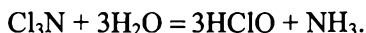
В зависимости от свойств второго элемента нитриды различаются по характеру:



Нитриды элементов 1 и 2 групп (Li_3N ; Mg_3N_2) разлагаются водой:



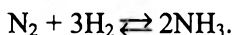
Из нитридов галогенов выделен лишь жидкий Cl_3N , разлагающийся со взрывом. Это кислотное соединение:



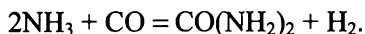
Нитриды *p*-элементов: BN, AlN, Si_3N_4 , Ge_3N_4 – тугоплавкие полимерные вещества ($t_{\text{пл}} = 2000 \dots 3000$ °С). Из нитридов *d*-элементов

тов изучены MN (TiN, VN, CrN) и M_2N (Nb_2N , Cr_2N , Mo_2N). Это твердые, тугоплавкие вещества. Химически они стойки, не разрушаются кислотами и на воздухе. Существуют двойные нитриды: $LiMgN$, $NiZnN$, Li_3AlN_2 , Li_3AlN_2 , Li_3GaN_2 .

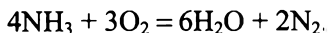
Среди соединений азота (–III) аммиак занимает особое положение. Жидкий NH_3 имеет $t_{пл} = -77,7^\circ C$ и $t_{кип} = -33,4^\circ C$. При давлении в 8,46 атм аммиак сжижается. NH_3 имеет высокую теплоту испарения, его используют в холодильных установках. Хорошо растворяется в воде: 1176 объемов NH_3 в 1 объеме H_2O при $0^\circ C$, при $20^\circ C$ – 702 объема. Главное потребление азота – производство аммиака и азотных удобрений:



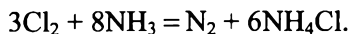
Эта реакция по термодинамике требует низких температур и высоких давлений. Но на практике для ее реализации нужна высокая температура. В промышленности аммиак получают взаимодействием азота и водорода при 450...500 $^\circ C$ и давлении около 30 МПа в присутствии железного катализатора, активированного оксидами калия, алюминия или других металлов. Мировое производство аммиака превышает 100 млн т/год. Аммиак используют для получения удобрений, в частности, мочевины:



На воздухе аммиак не горит, в кислороде сгорает до азота и воды:



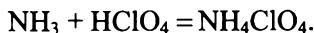
В присутствии катализаторов NH_3 горит в смеси с воздухом при 300...500 $^\circ C$ с образованием оксидов азота. Сильные окислители окисляют NH_3 :



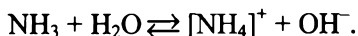
Щелочные и щелочно-земельные металлы могут замещать в аммиаке один атом водорода, образуя амиды:



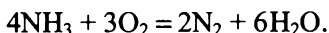
Наиболее энергично аммиак взаимодействует с кислотами, образуя соли *аммония* $[\text{NH}_4]^+$:



Жидкий NH_3 – сильно ионизирующее вещество, растворяет многие вещества. Поскольку NH_3 – хороший акцептор протона, то в воде идет ионизация:



Аммиак при нагревании проявляет восстановительные свойства:



На этом основано применение NH_4Cl при пайке – он восстанавливает оксиды до чистого металла:



Соединения N(–II)

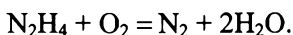
Азот в нитридной форме способен образовывать *пернитриды* с «азотным мостиком» ($=\text{N}-\text{N}=\text{}$), здесь азот имеет степень окисления (–II). Простейшее соединение – пернитрид водорода, *гидразин* N_2H_4 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$). Это бесцветная жидкость, $\rho = 1,011 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 2^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 113,5^\circ\text{C}$. Гидразин – хороший ионизирующий растворитель. С водой смешивается в любых соотношениях, дает щелочную среду:



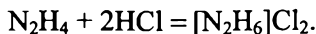
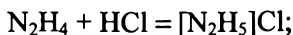
Гидразин – сильный восстановитель:



На воздухе гидразин может гореть:



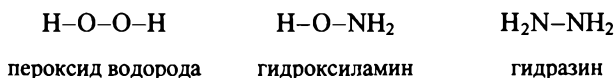
Гидразин с кислотами дает соли *гидразония*:



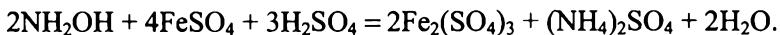
Атомы водорода в гидразине могут замещаться на алкильные группировки, например, несимметричный диметилгидразин $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$, который применяется в качестве горючего в ракетной технике.

Соединения N(–I)

Промежуточное положение между пероксидом водорода и пернитридом водорода занимает *гидроксилламин*:



В гидроксиллаmine азот имеет степень окисления (–I). Гидроксилламин образуется при восстановлении раствора HNO_3 в процессе электролиза. С водой смешивается в любых отношениях. С кислотами дает соли *гидроксилламмония* $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$: $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$; $(\text{NH}_3\text{OH})\text{NO}_3$; $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$. NH_2OH в щелочной среде сильный восстановитель, в кислотной – окислитель:



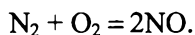
Соединения N(I)

В качестве соединений N(I) можно рассматривать производные группировки $[-\text{N}_2-]^{\text{II}}$, т. е. $[-\text{N}=\text{N}-]^{\text{II}}$, например дифтордиазин: N_2F_2 . Известна *азотноватистая кислота* $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$. Она очень неустойчива и взрывает. Ее соли – *гипонитраты*.

Соединения N(II)

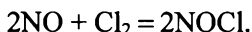
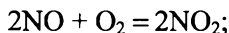
Оксид (монооксид) NO – бесцветный газ, нестойкий, по запаху похож на озон. NO окисляется на воздухе до NO_2 (бурый газ). В

промышленности его получают окислением аммиака на платиновом катализаторе. В отличие от других оксидов азота его можно получить взаимодействием простых веществ:



Сейчас применяют для получения NO электроплазменный способ «сжигания воздуха» в дисковидном поле мощной электрической дуги, образованном с помощью сильного электромагнита. Несмотря на небольшой выход NO, этот способ широко внедряется в промышленность, поскольку содержание NO в продуктах реакции резко возрастает при температуре свыше 2000 °C (рис. 22.3).

NO – химически активное соединение, восстанавливается до NH_2OH и NH_3 . С водородом образует гремучую смесь. Монооксид азота на воздухе и в атмосфере хлора окисляется:



Молекула NO может терять электрон, образуя *нитрозил (нитрозоний)-ион* $(\text{NO})^+$. Из производных этого иона известны оксогалогениды азота (III) (галогениды *нитрозила*, или *нитрозония*) типа $(\text{NO})\text{G}$, это малостойкие газы. В ряду $(\text{NO})\text{F} - (\text{NO})\text{Cl} - (\text{NO})\text{Br}$ устойчивость падает. $(\text{NO})\text{I}$ получить не удалось. Изучен перхлорат нитрозила NOClO_4 – кристаллическое вещество. Он получается действием смеси NO_2 и NO на крепкую HClO_4 . Получен нитрат нитрозила (нитрозония) NONO_3 . Известны твердые, но летучие нитрозилпроизводные ксенона: $(\text{NO})_2\text{XeF}_8$ и $(\text{NO})\text{XeF}_6$.

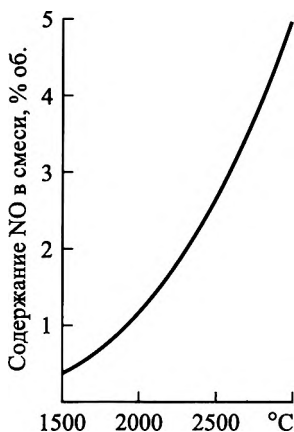
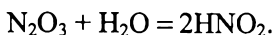


Рис. 22.3. Равновесие реакции синтеза оксида азота (II)

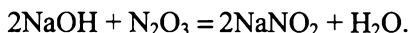
Производным N(II) является *тетрафторгидразин* $\text{F}_2\text{N}-\text{NF}_2$. Известно производное $[\text{N}_2]^{4+}$ – *нитрокислотная кислота* $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$: $(\text{OH})_2\text{N}-\text{N}(\text{OH})_2$.

Соединения N(III)

Оксид (*сесквиоксид*) N_2O_3 имеет две модификации: стабильную $O = N - NO_2$ и нестабильную $O = N - O - N = O$. N_2O_3 существует при низких температурах. Его получают охлаждением смеси оксида и диоксида азота. Хорошо растворяется в воде с образованием *азотистой* кислоты HNO_2 :



Соли азотистой кислоты, *нитриты* – устойчивые соединения. Нитриты получают растворением N_2O_3 в щелочах:



При взаимодействии азотистой кислоты с гидроксиламином образуется *азотноватистая* кислота $H - O - N = N - O - H$.

Нитриты проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства:



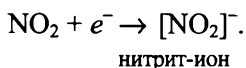
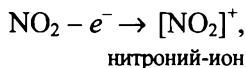
Из соединений азота (III) известны *галогенпроизводные*. Трифторид NF_3 – бесцветный газ, $t_{пл} = -209^\circ C$, $t_{кип} = -129^\circ C$. Изучен трийодид NI_3 (йодистый азот): при действии кристаллического I_2 на крепкий раствор аммиака выделяются медно-красные кристаллы NI_3 , которые при подсыхании взрывают. Получены трихлорид NCl_3 – жидкость с резким запахом, $t_{пл} = -27^\circ C$, $t_{кип} = 71^\circ C$; трибромид NBr_3 образуется при действии раствора аммиака на избыток брома.

Соединения N(IV)

Из соединений азота (IV) наибольшее значение имеет *диоксид* NO_2 , газ бурого цвета, $t_{пл} = -11,2^\circ C$, $t_{кип} = 21^\circ C$. Химически активен. В его атмосфере горят уголь, сера, фосфор. В лаборатории NO_2 получают взаимодействием меди с концентрированной азотной кислотой:



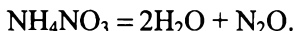
Молекула NO_2 может терять электрон и приобретать электрон:



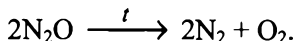
Нитроний-ион образуется также при самоионизации жидкой HNO_3 . Из соединений нитроний-иона известны перхлорат нитрония $[\text{NO}_2]\text{ClO}_4$, нитрат нитрония $[\text{NO}_2]\text{NO}_4$ и др.

Соединения N(V)

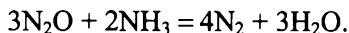
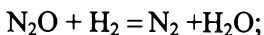
Многие соединения азота (V) имеют большое практическое значение. Азот (V) образует два оксида: *гемииоксид* азота N_2O (закись азота) и *пентаоксид* N_2O_5 . В гемииоксиде азота (*оксонитрил*) азот проявляет две степени окисления: (–III) и (V). Получают его разложением NH_4NO_3 при $t = 250^\circ\text{C}$:



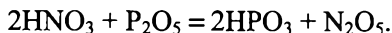
Это бесцветный газ, $t_{\text{пл}} = -102,4^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -89,5^\circ\text{C}$, со слабым запахом. Обладает опьяняющим действием («веселящий газ»). В воде растворяется. При слабом нагревании разлагается:



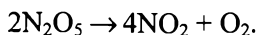
N_2O – сильный окислитель. Уголь и металлы сгорают в N_2O почти как в кислороде. Смеси с водородом и аммиаком взрывают:



Пентаоксид азота (V), или азотный ангидрид N_2O_5 , получают по реакции



Это бесцветные, летучие кристаллы, $\rho = 1,63 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 45 \dots 50 \text{ }^\circ\text{C}$. В нормальных условиях разлагается на диоксид азота и кислород:



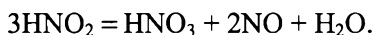
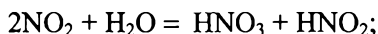
С водой образует азотную кислоту. Взаимодействием N_2O_5 с пероксидом водорода можно получить очень взрывчатое вещество – надазотную кислоту HNO_4 .

При взаимодействии N_2O_4 с жидким озоном получается неустойчивое вещество – *пероксид* азота NO_3 . При растворении в воде он образует две кислоты: азотную и азотистую, с выделением кислорода:



По-видимому, NO_3 имеет формулу $\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{NO}_2$. Это вещество мало изучено, в чистом виде не выделено.

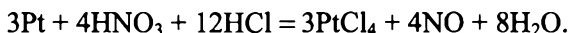
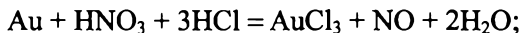
Из соединений азота (V) основное значение имеет *азотная кислота* HNO_3 и ее производные: *нитраты*, *нитроэфиры* (*азотнокислые эфиры*), *нитросоединения* и *нитрамины*. В нормальных условиях HNO_3 – бесцветная жидкость, $\rho = 1,522 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл}} = -41,6 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 82,6 \text{ }^\circ\text{C}$. С водой смешивается в любых соотношениях. В промышленности азотную кислоту часто получают сжиганием аммиака на воздухе в электродуге на платиновом катализаторе с образованием NO . Затем NO на воздухе окисляется в NO_2 , который растворяют в воде:



Перспективным современным промышленным способом получения HNO_3 является сжигание воздуха в электрической дуге. Азот воздуха в дуге окисляется до NO , который окисляют до диоксида и растворением последнего в воде получают HNO_3 .

Безводная HNO_3 желтеет при хранении за счет образования NO_2 . NO_2 постепенно выделяется из раствора – «дымит». Азотная кислота окисляет почти все металлы и неметаллы. Смесь одного объема HNO_3 и трех объемов HCl – *царская водка*, обладает исключительно сильными окислительными свойствами, растворяет

золото, платину. Царская водка выделяет нитрозил-хлорид NOCl и атомарный хлор – «в момент выделения», под действием которых металлы переходят в раствор:



Разбавленная HNO_3 бурно реагирует с многими металлами, концентрированная пассивирует их поверхность. HNO_3 – сильная кислота. При разбавлении HNO_3 окислительная функция ослабляется, кислотная усиливается. Большинство реакций HNO_3 с металлами идет по схеме:



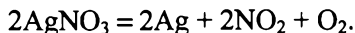
Азотная кислота существует в двух изомерных формах: $\text{O}_2\text{N}-\text{OH}$ и $\text{H}^+[\text{NO}_3]^-$. От первой формы производятся *азотнокислые эфиры* $\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{R}$: нитроглицерин, нитроцеллюлоза и др. От второй формы производятся *нитраты*, например $\text{K}^+(\text{NO}_3)^-$. Нитраты хорошо растворимы в воде, при нагревании разлагаются. Нитраты активных металлов при нагревании переходят в нитриты:



Соли менее активных металлов (Mg, Cu) распадаются с образованием оксидов:



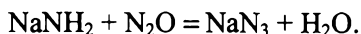
Соли малоактивных металлов восстанавливаются до свободного металла:



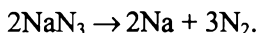
Образование третьего вида соединений азотной кислоты – *нитросоединений*, объясняют тем, что азотная кислота состоит из «истинной» кислоты $\text{H}[\text{NO}_3]$ и «псевдокислоты» $(\text{O}_2\text{N})\text{OH}$. Нитросоединения – производные «псевдокислоты»: $\text{R}(\text{NO}_2)$, например

тринитротолуол, нитробензол и т. д. Существует еще один класс производных азотной кислоты – *нитрамины*, в которых атом азота нитрогруппы связан с атомом азота органического радикала: $RN - NO_2$. К ним относятся взрывчатые вещества: гексоген, октоген и т. д. Нитраты, нитроэфиры, нитросоединения и нитрамины с горючими веществами образуют сгорающие смеси. На этом основано их применение в порохах, в пиротехнике. Азотная кислота широко применяется в производстве минеральных удобрений, в химической промышленности, при изготовлении взрывчатых веществ, порохов и пиротехнических составов, в синтезе.

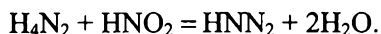
Азот (V) образует еще один класс соединений – *азотистоводородную кислоту* и ее соли, *азиды*. При взаимодействии амида Na с гемииоксидом азота образуется *азид натрия*:



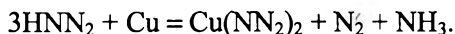
NaN_3 – соль азотистоводородной кислоты HN_3 (динитридонитрат водорода): $N \equiv N = N - H$. Азотистоводородная кислота – бесцветная летучая жидкость с резким запахом ($t_{пл} = -80^\circ C$, $t_{кип} = 37^\circ C$). При ударе и нагревании HN_3 и ее соли взрываются. Относительно устойчивы ионные азиды, например азид натрия, который при нагревании разлагается без взрыва:



Азотистоводородная кислота по силе близка к уксусной. В растворах устойчива. Получают ее взаимодействием гидразина и азотистой кислоты:



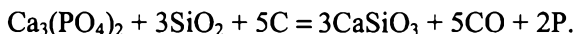
Большинство азидов получают обменной реакцией из азида Na. По окислительным свойствам HN_3 напоминает HNO_3 :



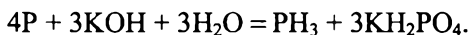
Фосфор

Фосфор в природе встречается в виде апатитов и фосфоритов. Апатит – $Ca_5(PO_4)_3F$ или $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$; фосфориты – $Ca_3(PO_4)_2$ или $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$. Считают, что природные фосфориты име-

ют органическое происхождение, апатиты в своем большинстве неорганического происхождения. Фосфор играет важную роль в живой природе, без фосфора на Земле не было бы жизни. В промышленности фосфор получают в электропечах сплавлением фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с песком и углем при температуре свыше 1300°C :



В парах молекула фосфора четырехатомна (P_4). Фосфор имеет несколько аллотропных форм. Белый фосфор (желтый) P_4 получают охлаждением паров фосфора. Он ядовит, растворяется в сероуглероде, на воздухе самовоспламеняется. Белый фосфор энергично взаимодействует с галогенами, с серой и многими металлами. Восстанавливает металлы из их солей, образуя *фосфиды* металлов. Азотная кислота окисляет его до H_3PO_4 . При нагревании он растворяется в КОН:



При нагревании белый фосфор переходит в модификацию *красного* фосфора. В промышленности красный фосфор получают из белого при $230\ldots 340^\circ\text{C}$ в замкнутом объеме. Красный фосфор намного менее активен, безвреден для человека. Он воспламеняется только при сильном нагреве. Взаимодействует с галогенами и серой, азотной кислотой окисляется до H_3PO_4 . При растирании с активными окислителями (KClO_3) вспыхивает. Полимерные модификации красного фосфора имеют прочные связи, поэтому он практически не растворяется ни в одном из растворителей. Существует несколько форм красного фосфора. Все они являются полимерными материалами из пирамидально связанных атомов $(\text{P}_4)_n$. Структура этих форм красного фосфора изучена мало.

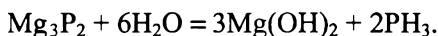
При нагревании белого фосфора при 50 МПа образуется *фиолетовый* фосфор. Считается, что красный фосфор – высокодисперсная форма фиолетового. При нагревании белого фосфора при 200°C и давлении $1,2 \cdot 10^{10}$ Па получена наиболее устойчивая форма – *черный* фосфор. Он имеет слоистую структуру типа графита.

Фосфор проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Его химическая активность выше, чем у азота. Он

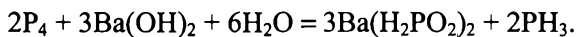
соединяется с кислородом, галогенами, серой, с многими металлами. С водородом фосфор практически не взаимодействует. Белый фосфор применяется в препаративной химии, в медицине и как средство для борьбы с грызунами. Красный фосфор служит исходным сырьем для получения других соединений фосфора, его применяют в производстве спичек, в металлургии (для получения фосфористых бронз) и в горючих смесях. Широко используют фосфаты – соли ортофосфорной кислоты – в качестве минерального удобрения. Фосфорные удобрения производятся как многотоннажные продукты на крупных химических заводах.

Соединения Р(–III)

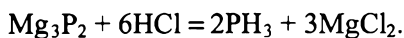
Фосфор при нагревании с металлами образует *фосфиды*: Mg_3P_2 , Ca_3P_2 и т. д. В расплаве фосфор смешивается с мышьяком во всех соотношениях. При 53...74 % мышьяка образуются соединения P_xAs_y , которые обладают исключительно высокой электропроводностью. В расплавах Bi и Sb фосфор растворим только ограниченно. Фосфиды s-элементов 2 группы разлагаются водой:



Фосфиды d-элементов имеют серый или черный цвет, металлический блеск, электропроводны. Химически они мало активны. С водородом фосфор не взаимодействует. Косвенным путем получают гидриды фосфора: *фосфин* PH_3 , газообразный при обычной температуре, и *дифосфин* P_2H_4 , жидкий при обычной температуре. Известен «твердый фосфористый водород» состава P_2H или P_{12}H_6 . Фосфин PH_3 получают из белого фосфора P_4 :



Это ядовитый газ с неприятным запахом. Фосфин используют при получении полупроводниковых пленок фосфидов галлия и смешанных фосфидов галлия и мышьяка, индия и мышьяка. Применяют фосфин также для легирования пленок кремния. В технике фосфин обычно получают взаимодействием фосфида магния с раствором HCl :



При действии на фосфин соединений – сильных доноров протонов (HClO_4 , HI) – получаются соли *фосфония* $[\text{PH}_4]^+$. Известны йодид $[\text{PH}_4]\text{I}$, бромид $[\text{PH}_4]\text{Br}$ и хлорид $[\text{PH}_4]\text{Cl}$.

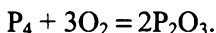
Фосфин воспламеняется на воздухе при 130°C .

Соединения P(I)

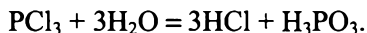
В качестве соединений P(I) можно рассматривать производные аниона $(\text{PO}_2\text{H}_2)^-$ (*гипофосфит-ион*). Его водородное производное $\text{H}(\text{PO}_2\text{H}_2)$, или H_3PO_2 , – *фосфорноватистая* (*гипофосфористая*) кислота. H_3PO_2 – довольно сильная одноосновная кислота. H_3PO_2 получают из гипофосфита бария $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ действием серной кислотой или из гипофосфита натрия NaH_2PO_2 обработкой его ионообменной смолой, обогащенной ионами H^+ . Водород «в момент выделения» восстанавливает ее до фосфина. H_3PO_2 образует один ряд солей – гипофосфиты. Кислота и ее соли – сильные восстановители, окисляются до оксофосфатов (V).

Соединения P(III)

При горении фосфора в недостатке кислорода образуется *фосфористый ангидрид* P_2O_3 :



P_2O_3 с водой образует *фосфористую* кислоту H_3PO_3 , или $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$. H_3PO_3 получается проще всего при гидролизе PCl_3 :

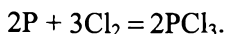


Она окисляется до фосфорной кислоты, восстанавливает благородные металлы из солей. При нагревании в отсутствии воды распадается с диспропорционированием:

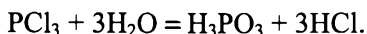


H_3PO_3 образует два вида солей – *фосфитов*: однозамещенных $\text{M}^1\text{H}_2\text{PO}_3$ и двухзамещенные M_2^1HPO_3 . Это подтверждает, что один атом водорода связан с атомом фосфора. Кроме фосфористой кислоты известны *пирофосфористая* кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ (двухосновная) и *метафосфористая* HPO_2 .

Фосфор непосредственно взаимодействует с галогенами, образуя *тригалогениды*. Трихлорид фосфора PCl_3 получают при действии сухого хлора на избыток фосфора:

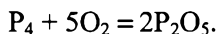


PCl_3 присоединяет другие вещества. Кислород переводит его в *оксохлорид* POCl_3 , с серой он образует *сульфохлорид* PSCl_3 . Хлор окисляет его до PCl_5 . PCl_3 с водой реагирует, образуя фосфористую и соляную кислоты:

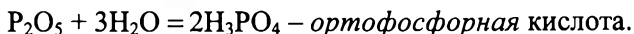
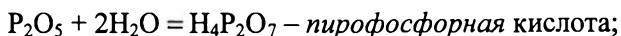


Соединения P(V)

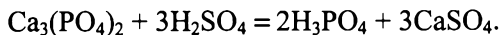
При сжигании фосфора в избытке кислорода образуется фосфорный ангидрид P_2O_5 :



Это белый аморфный порошок. Он присоединяет воду, образуя фосфорные кислоты:



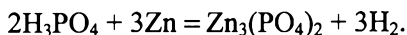
Наибольшее значение имеет ортогидрат H_3PO_4 . В промышленности чистую H_3PO_4 получают из P_2O_5 после сжигания фосфора на воздухе. Техническую H_3PO_4 получают разложением фосфата кальция серной кислотой:



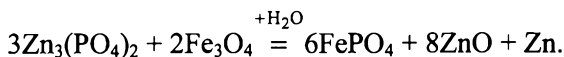
Безводная H_3PO_4 агрессивна, взаимодействует даже с золотом и платиной. С водой смешивается во всех отношениях, но гидратов не образует. Чистую кислоту применяют в фармацевтической промышленности, ею подкисляют лимонад. Техническая кислота идет на производства удобрений, употребляется при окрашивании тканей, в производстве эмалей, в зубоврачебной технике.

Ортофосфорная кислота образует три вида солей: NaH_2PO_4 – однозамещенный фосфат Na, дигидрофосфат Na; Na_2HPO_4 – двух-

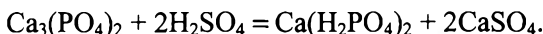
замещенный фосфат Na, гидрофосфат Na; Na_3PO_4 – трехзамещенный фосфат Na, фосфат Na. Соли фосфорной кислоты применяют в ряде отраслей. Например, в качестве «преобразователя ржавчины» используют раствор цинка в фосфорной кислоте:



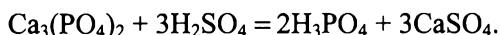
При обработке ржавых железных поверхностей он восстанавливает железо, «оцинковывает» его и покрывает защитной пленкой фосфата железа:



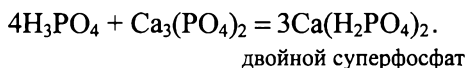
Большинство солей H_3PO_4 используют в сельском хозяйстве как фосфорное удобрение. *Суперфосфат* получают обработкой фосфоритов серной кислотой:



Чтобы повысить содержание фосфора, синтезируют двойной суперфосфат:



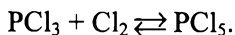
Полученной кислотой, очищенной от CaSO_4 , обрабатывают новую порцию фосфорита:



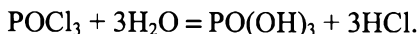
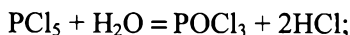
Из минеральных удобрений применяют: фосфорную муку – тонко размолотый фосфорит; аммофос – смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; нитрофоску – смесь аммофоса и KNO_3 .

При нагревании ортофосфорной кислоты получается *пирофосфорная* кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, растворимая в воде. Пирофосфорная кислота сильнее, чем ортофосфорная. При конденсации кислот их сила возрастает. Пирофосфорная кислота четырехосновная, однако она образует только два ряда солей: кислые соли $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и средние $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$. При нагревании пирофосфорной кислоты образуется *метафосфорная* кислота HPO_3 . Метафосфорная кислота склонна к полимеризации. Известны соли $(\text{HPO}_3)_x$ с различным значением x : триметафосфат натрия $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$; гексаметафосфат натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$.

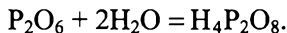
Из галогенидов фосфора (V) наиболее интересен PCl_5 . Он образуется при действии на PCl_3 избытка хлора:



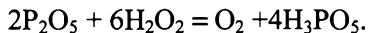
В твердом состоянии PCl_5 построен из тетраэдров $[\text{PCl}_4]^+$ и октаэдров $[\text{PCl}_6]^-$, PBr_5 в твердом состоянии построен из тетраэдров $[\text{PBr}_4]^+$ и ионов Br^- . Из-за этих структурных особенностей PCl_5 не имеет резко выраженной $t_{\text{пл}}$. Его электропроводность в твердом виде много выше, чем в жидком. Вода превращает PCl_5 в *оксохлорид*, который переходит в фосфорную кислоту:



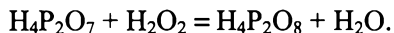
Фосфор образует *пероксидные* соединения, например *пероксид* P_2O_6 : $\text{O}_2\text{P}-\text{O}-\text{O}-\text{PO}_2$. Пероксид образуется при действии тихого электрического разряда на смесь паров P_2O_5 с кислородом. С водой P_2O_6 образует *надфосфорную* кислоту $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$:



Известны две надфосфорные кислоты: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ (надфосфорная) и H_3PO_5 (мононадфосфорная). Мононадфосфорную кислоту H_3PO_5 можно получить взаимодействием P_2O_5 и H_2O_2 :



Надфосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ образуется при взаимодействии пирофосфорной кислоты с H_2O_2 :

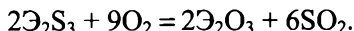


Сульфиды получают сплавлением фосфора с серой в атмосфере CO_2 . В зависимости от состава исходной смеси получают P_4S_3 , P_6S_7 , P_2S_5 или P_4S_5 . Они медленно разлагаются водой с выделением H_2S . Тетрафосфортрисульфид P_4S_3 применяют для изготовления спичек, зажигающихся при трении о любую поверхность. Из *нитридов* фосфора известен P_3N_5 . Получены соединения, в которых фосфор помимо азота связан с другими отрицательно заряженными

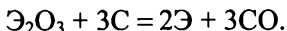
ми атомами или группами: это *фосфонитрилгалогениды* и соответствующие им *метафосфимовые* кислоты $(\text{PNH}_2)_x$. Известно соединение $(\text{PN}_2\text{H})_x$ – *фосфам*.

Мышьяк, сурьма, висмут

Мышьяк находят в самородном виде, но чаще в виде минералов: реальгара As_4S_4 , аурипигмента As_2S_3 , мышьякового колчедана переменного состава от FeAs_2 до FeAs . Встречается оксид мышьяка As_2O_3 – мышьяковый цвет, арсенит. Сурьма встречается в виде минерала сурьмяного блеска Sb_2S_3 и Sb_2O_3 – сурьмяного цвета, или белой сурьмяной руды. Изредка сурьма бывает в самородном состоянии. Известно множество минералов, состоящих из соединений сурьмы с металлами. Висмут иногда обнаруживают в самородном состоянии, но чаще в виде руд: висмутового блеска Bi_2S_3 и висмутовой охры Bi_2O_3 . Висмут распространен в природе в виде двойных сульфидов с металлами. Для получения чистых элементов из сернистых руд их прокаливают на воздухе:



Оксиды затем восстанавливают углем:



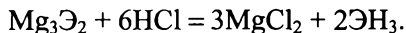
В ряду $\text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$ идет заметное усиление металлических свойств. *Мышьяк* имеет несколько модификаций. Обычная форма – металлический (серый) мышьяк. Возгоняется без плавления при 633°C . При резком охлаждении паров получается желтый мышьяк – кубические, мягкие, как воск, кристаллы. Он при слабом нагреве переходит в серый. При этом образуется промежуточная форма – черный мышьяк. *Сурьма* тоже имеет несколько модификаций. Обычная серая форма – это серебристо-серый металл с сильным блеском, хрупкий, умеренно твердый. Взаимодействием SbH_3 с кислородом при -90°C получена желтая сурьма, очень неустойчивая: свыше -80°C она даже в темноте переходит в черную форму, химически активную. Сурьма – самый хрупкий из всех металлов, растирается в порошок в фарфоровой ступке. *Висмут* – белый с красным оттенком блестящий хрупкий металл зернистого строе-

ния. На воздухе устойчив. При красном калении сгорает до Bi_2O_3 . У висмута есть редкое свойство: при застывании он увеличивается в объеме. На воздухе Sb не изменяется, а As и Bi слегка окисляются с поверхности.

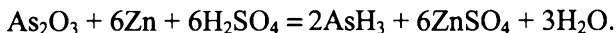
Мышьяк и сурьма образуют два оксида: $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}_2\text{O}_5$. Висмут образует преимущественно оксид (III) Bi_2O_3 . В воде эти оксиды не растворяются. В ряду напряжений As , Sb и Bi стоят между H и Cu . Водород из кислот не вытесняют, в разбавленных кислотах не растворяются. При нагревании на воздухе сгорают до $\text{Э}_2\text{O}_3$. Соединяются с галогенами и серой. Соединения их с металлами менее характерны, но известны аналогичные нитридам и фосфидам *арсениды*, *антимониды* и *висмутиды*. As , Sb и Bi образуют между собой твердые растворы. Серый мышьяк, серая сурьма и висмут по структуре существенно отличаются от металлов и не образуют с ними твердых растворов, зато образуют эвтектические сплавы. Сплав Вуда ($t_{\text{пл}} = 65 \dots 70^\circ \text{C}$) имеет состав: $\text{Bi} - 50\%$, $\text{Pb} - 25\%$, $\text{Sn} - 12,5\%$, $\text{Cd} - 12,5\%$. Эвтектические сплавы применяют в пожарной автоматике и в качестве припоев. Сурьма входит в сплавы для изготовления подшипников, шrapнельных пуль.

Соединения Э(-III)

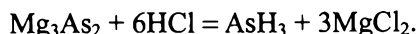
Известны *арсениды* (Mg_3As_2), *антимониды* (Mg_3Sb_2), *висмутиды* (Mg_3Bi_2). При действии на них разбавленных кислот получают соединения, аналогичные аммиаку и фосфину: *арсин* (мышьяковистый водород) AsH_3 ; *стибин* (сурьмянистый водород) SbH_3 ; *висмутин* (висмутистый водород) BiH_3 .



Арсин AsH_3 – бесцветный газ с запахом чеснока; очень ядовит. *Стибин* SbH_3 – бесцветный газ с запахом сероводорода; также очень ядовит. *Висмутин* BiH_3 неустойчив и неизучен. Арсин AsH_3 образуется при действии водорода «в момент выделения» на растворимые соединения мышьяка:

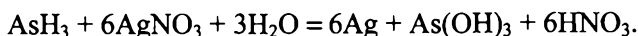


В технике его получают разложением арсенидов металлов разбавленной HCl:



Арсин применяют для получения высокочистого мышьяка, легирования пленок кремния и полупроводниковых арсенидных пленок.

При поджигании арсин сгорает бледно-синим пламенем до As_2O_3 и H_2O . Арсин – сильный восстановитель, восстанавливает металлическое серебро из раствора нитрата:



Стибин используют для получения полупроводниковых элементостибидных пленок. В технике сначала получают стибид магния (антимонид магния) сплавлением Sb с Mg и действуют на него разбавленной HCl. Наиболее рациональный способ синтеза стиби-на – взаимодействие трихлорида сурьмы с боргидридом натрия или калия:

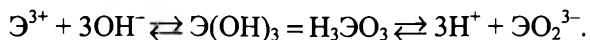


Стибин восстанавливает серебро из раствора нитрата. Он способен образовывать органические стибины SbR_3 . Висмутин BiH_3 в незначительных количествах образуется при разложении сплава Bi и Mg соляной кислотой. Он малоустойчив, медленно разлагается уже при нормальной температуре.

Соединения Э(III)

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ образуются при нагревании элементов на воздухе. С водой образуют гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$. $\text{As}(\text{OH})_3$ имеет кислотный характер, т. е. H_3AsO_3 – мышьяковистая кислота. $\text{Sb}(\text{OH})_3$ имеет амфотерный характер, т. е. $\text{Sb}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_3$ – сурьмянистая кислота. $\text{Bi}(\text{OH})_3$ обладает основными свойствами. Гидроксиды Sb и Bi при частичном обезвоживании образуют $\text{SbO}(\text{OH})$ и $\text{BiO}(\text{OH})$. Соответствующие группировки: SbO^+ (антимонил) и

BiO^+ (*висмутил*), часто входят в состав солей как катионы. Гидроксиды диссоциируют по схеме:



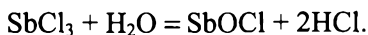
При добавлении кислоты образуются соли с катионом Э^{3+} , например $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$. Bi_2O_3 со щелочами не реагирует, но взаимодействует с кислотами, образуя соли висмута.

Сульфиды As_2S_3 , Sb_2S_3 и Bi_2S_3 получают непосредственным взаимодействием элементов с серой или обменным разложением в растворах. В ряду сульфидов $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ идет ослабление кислотных свойств. As_2S_3 и Sb_2S_3 – кислотные соединения.

Тригалогениды получают взаимодействием элементов при недостатке галогена. AsCl_3 – бесцветная жидкость, SbCl_3 и BiCl_3 – бесцветные кристаллы. Они растворимы в воде и гидролизуются. Гидролиз AsCl_3 обратим:

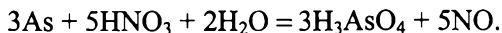


Гидролиз SbCl_3 и BiCl_3 идет иначе:

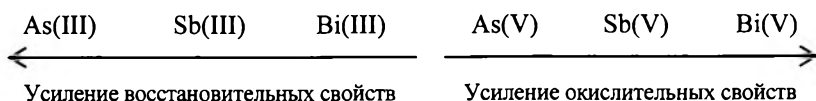


Соединения Э(V)

Мышьяковый ангидрид As_2O_5 и *сурьмяный ангидрид* Sb_2O_5 получены нагреванием соответствующих гидратов. Соответствующая As_2O_5 *ортомышьяковая* кислота H_3AsO_4 получается по реакции:

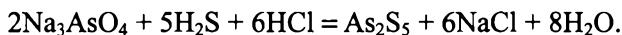


Она растворима в воде, по силе равна фосфорной. В целом окислительно-восстановительные свойства элементов изменяются следующим образом:



Соли мышьяковой кислоты – *арсенаты* – получают из ортогидрата H_3AsO_4 . Соли сурьмяной кислоты (*антимонаты*) синтезируют из *гексагидрокосурьмяной кислоты* $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ или *метасурьмяной кислоты* $\text{HSbO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соли *висмутовой кислоты* получают косвенным путем. Состав *висмутатов* близок к NaBiO_3 и KBiO_3 . Висмутаты – сильные окислители. В кислотной среде они окисляют $\text{Mn}(\text{II})$ до $\text{Mn}(\text{VII})$.

Степень окисления (V) наиболее характерна для Sb, менее характерна для As и неустойчива для Bi. Для Bi(V) получен лишь BiF_5 . Для As известны еще *сульфид* As_2S_5 , а для сурьмы также и *хлорид* SbCl_5 . Из оксокислот получена лишь *ортомышьяковая кислота* H_3AsO_4 . При попытке синтеза сурьмяных кислот (V) образуется осадок общего состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Висмутовые кислоты также не выделены в свободном состоянии. *Сульфиды* $\text{Э}_2\text{S}_5$ образуются из элементов или при действии H_2S на производные Э(V) в кислотной среде:



22.2. Поздние *p*-элементы 16–17 групп

Это наиболее электроотрицательные элементы. Первые представители каждой группы являются наиболее типичными неметаллами, сильнейшими окислителями, особенно фтор. С увеличением атомного номера по периоду их электроотрицательность увеличивается и неметаллические свойства усиливаются. В группах с увеличением атомного номера неметаллические свойства ослабевают, и у последних элементов в группе наблюдаются выраженные металлические свойства.

p-элементы 16 группы

16 группа содержит пять *p*-элементов (табл. 22.5):

№ 8, кислород O (лат. *Oxygenium*, рождающий кислоту);

№ 16, сера S (лат. *Sulfur* – сера);

№ 34, селен Se (лат. *Selenium* – от греч. «Селена», богиня Луны);

№ 52, теллур Te (лат. *Tellurium* – от греч. «Терра» – Земля);

№ 64, полоний (лат. *Polonium* – от лат. *Polonia* – Польша).

Сильнее всего неметаллический характер выражен у О и S. Se и Те занимают промежуточное положение между металлами и неметаллами. У Ро металлический характер выражен более ярко, он способен в водных растворах давать катионы. Кислород в газообразном состоянии всегда двухатомен. Его аналоги склонны к образованию ассоциатов (Э)_н и двухатомные молекулы образуют только при высоких температурах. Для всех этих элементов характерно проявление степени окисления (–II), так как их атомы принимают два электрона для образования наиболее устойчивой конфигурации благородных газов ns^2np^6 . Максимальную степень окисления (VI) обнаруживают S, Se, Те, иногда Ро. Кислород имеет высокую энергию ионизации и с трудом отдает электроны. Перевести его в электроположительное состояние трудно. Это могут делать только сам кислород (в молекуле озона) и фтор.

Таблица 22.5

**Физические свойства и распространенность
p-элементов 16 группы**

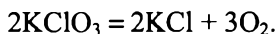
Характеристика	Элемент				
	O ₂	S	Se	Te	Po
Внешний вид	Бесцветный газ	Желтая, кристалл. (ромб.) Желтая, кристалл. (моноклин.) Св.-желтая, аморф.	Красный, аморфн. Корич.-черн. стеклообр.	Серебр.-белый, триклин. Коричн.-черн., аморфн.	Темно-коричн. или серебр. α-кубич. β-тетрагон.
ρ, г/см ³	1,43 (тв.)	2,07 1,96 1,92	4,82 4,28	6,25 6,00	9,32 9,4
<i>t</i> _{пл} , °C	–218,4	112,8	217	449	254
<i>t</i> _{кип} , °C	–182,97	446,74	684,9	969,8	962
Содержание в земной коре, мас. %	47,2	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-14}$

Аналоги кислорода способны проявлять электроположительность. Они отдают электроны преимущественно парами и проявляют степени окисления (VI), (IV) и реже (II). По отношению к сильно электроотрицательным элементам (F, O) сера проявляет чаще степень окисления (VI). Селен и теллур со фтором имеют ту же степень окисления, но с кислородом – чаще (IV). По отношению к сильно электроположительным элементам кислород и его аналоги всегда отрицательно двухвалентны, образуя вещества типа $M_2^I\text{Э}$ или $H_2\text{Э}$. Соединения с водородом $H_2\text{Э}$ летучи и способны к значительному гидролизу с образованием ионов HF^+ .

Кислород

Подобно фтору, кислород как сильный окислитель образует соединения почти со всеми элементами, кроме He, Ne, Ar. Общее содержание кислорода в земной коре $\sim 47,2\%$ – почти столько же, сколько всех остальных элементов вместе взятых. В свободном виде кислород содержится, в основном, в атмосфере ($1 \cdot 10^{15}$ т). Характерная особенность кислорода – способность к соединению с большинством элементов с выделением теплоты и света (сгорание). В обычных условиях кислород довольно инертен. Однако в присутствии влаги медленное окисление веществ кислородом идет уже при обычной температуре. Важнейший пример этого – дыхание живых организмов. Возгорающиеся материалы (сено, опилки, уголь, порошки металлов) во влажном состоянии способны к самовоспламенению. При давлениях менее 1 мм рт. ст. тлеющий разряд расщепляет молекулу кислорода O_2 на атомы. Атомарный кислород обладает не очень высокой реакционной способностью. С кислородом он образует озон O_3 .

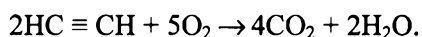
В лаборатории кислород получают разложением веществ, богатых кислородом:



Он мало растворяется в воде: при $0\text{ }^\circ\text{C}$ $\sim 5\%$ об.; при $20\text{ }^\circ\text{C}$ $\sim 3\%$ об. Растворенный в воде кислород обеспечивает дыхание водных растений и организмов (кроме теплокровных). У растений параллельно с дыханием (поглощение кислорода) идет процесс питания: организм под действием солнечного света с участием хло-

рофилла синтезирует клетчатку из CO_2 и H_2O с выделением O_2 (фотосинтез). При питании выделяется кислорода в 20 раз больше, чем поглощается при дыхании. Считают, что свободный кислород в земной атмосфере образовался именно таким образом. Окислительные процессы в чистом кислороде протекают гораздо интенсивнее, чем на воздухе. Если окисление протекает с выделением света и теплоты, то такой процесс называется горением.

Кислород применяется в металлургии, для плавки, сварки, резки металлов. Это достигается путем сжигания смеси кислорода с горючими газами:



Степень окисления кислорода в большинстве соединений (–II). Иногда кислород проявляет степени окисления (II) и (IV) и редко (I) и (–I).

Оксиды

Кислород вступает в соединение почти со всеми элементами, как с металлами, так и с неметаллами, образуя *оксиды*, являющиеся основой многих химических соединений (рис. 22.4). В соответ-

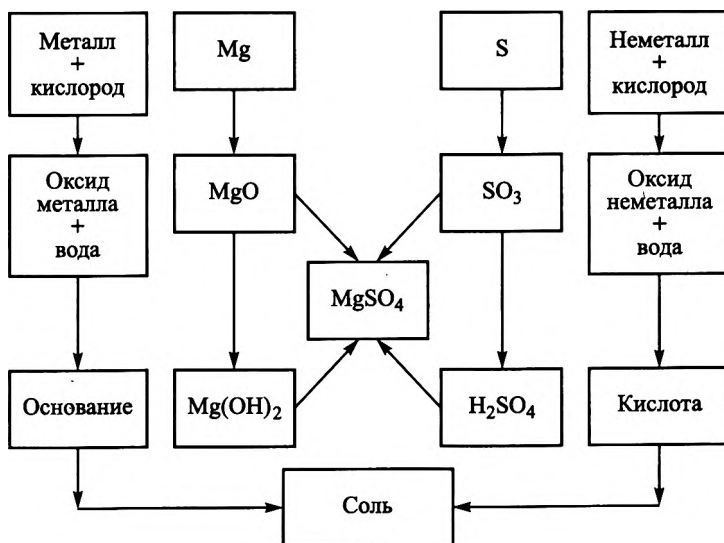
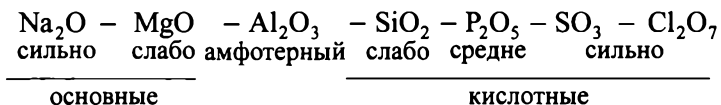
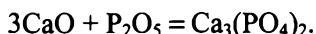


Рис. 22.4. Образование соединений кислорода (–II)

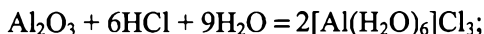
ствии с природой элемента свойства оксидов меняются:



Это различие проявляется при взаимодействии кислотных и щелочных оксидов:

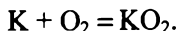


Амфотерные оксиды с водой не взаимодействуют, но могут реагировать и с кислотами, и с основаниями:



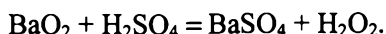
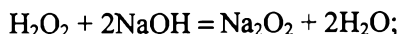
Пероксиды и надпероксиды

Молекула O_2 может присоединять электроны с образованием молекулярных ионов: O_2^{2-} , O_2^- . Присоединение одного электрона к молекуле O_2 образует *надпероксид-ион* O_2^- . *Надпероксиды* характерны для активных щелочных металлов (K, Rb, Cs) и образуются при прямом взаимодействии простых веществ:

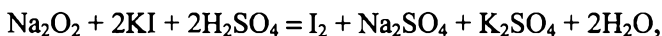


Надпероксиды – очень сильные окислители. Они бурно реагируют с водой с выделением кислорода.

При присоединении к молекуле O_2 двух электронов образуется *пероксид-ион* O_2^{2-} . Производные пероксид-иона называют *пероксидами*. В химических реакциях пероксид-ион может не изменяясь переходить в другие соединения:



Однако чаще протекают реакции с разрушением связи O—O или с изменением заряда иона O_2^{2-} . При этом ион O_2^{2-} проявляет как окислительные свойства:



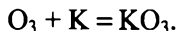
так и восстановительные:



Соединения кислорода (IV)

Примером таких соединений служит *озон* – газ, состоящий из трехатомных молекул O_3 , аллотропная форма кислорода. Озон можно рассматривать как соединение атома кислорода (IV) с двумя атомами (–II): $O = O = O$. Газообразный озон – голубоватого цвета. В жидком состоянии ($t_{кип} = -111,5\text{ }^\circ\text{C}$) – темно-синий, в твердом ($t_{пл} = -251,4\text{ }^\circ\text{C}$) – почти черный. Плотность жидкого озона $1,46\text{ г/см}^3$. Во всех агрегатных состояниях озон взрывает от удара. Растворимость в воде гораздо выше, чем у кислорода (45 % об.). Появление озона наблюдается при любом электрическом разряде (гроза, работающий электродвигатель, электрогенератор, TV, компьютер и т. д.). Его узнают по характерному запаху (от греч. «озеин» – пахнуть). Озон разрушает слизистую оболочку дыхательных путей, разрушает резину, микроорганизмы, красители. При действии озона на ненасыщенные органические вещества образуются *озониды* – очень нестойкие вещества.

Основная масса озона сосредоточена в верхнем слое атмосферы (10–30 км) – так называемом озоновом слое. Там озон образуется за счет действия жесткого космического излучения на кислород. Он может переходить в озонид-ион $[O_3]^-$. При действии озона на металлы образуются *озониды*:



Озон окисляет все металлы, кроме Au, Pt и Ir, взаимодействует со многими веществами, с которыми кислород обычно не реагирует. Озон переводит сульфид свинца PbS в сульфат $PbSO_4$, гидроксид $Pb(OH)_2$ – в диоксид PbO_2 .

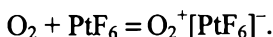
Соединения кислорода (I)

Степень окисления (I) проявляется в ионе $[\text{O}_2]^{2+}$. Молекула кислорода может терять два электрона, образуя *оксигенил-ион* O_2^{2+} , в котором кислород формально имеет степень окисления (I). Примером соединения оксигенил-иона является O_2F_2 – диоксидфторид, точнее *фторид оксигенила* $\text{F}-\text{O}=\text{O}-\text{F}$. Его получают пропуская фтора через раствор щелочи:

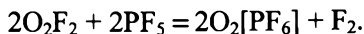
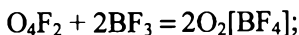


Это сильный окислитель, эффективный фторирующий агент. O_2F_2 весьма неустойчив.

При взаимодействии O_2 с гексафторидом платины PtF_6 образуется комплексное соединение $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$:

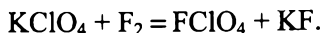
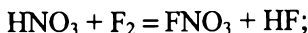


Здесь роль катиона играет молекулярный ион $(\text{O}_2)^+$ – *диоксигенил*, который образуется при потере молекулой кислорода одного электрона, т. е. $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$ – *гексафторплатинат диоксигенила*. Получены другие производные диоксигенила при взаимодействии O_2F_2 и O_4F_2 с резко кислотными фторидами BF_3 , PF_5 и др.:

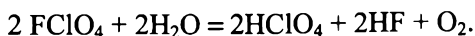


Соединения кислорода (0)

Известны соединения FClO_4 и FNO_3 (*перхлорат фтора* и *нитрат фтора*). Их можно получить взаимодействием фтора с концентрированными HClO_4 и HNO_3 или фторированием твердых солей KClO_4 и KNO_3 :



В воде эти соединения разлагаются, выделяя кислород:



В химическом отношении они интересны тем, что здесь один атом О имеет формально степень окисления (0): $F - O - NO_2$.

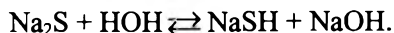
Сера

Наиболее устойчивы четные степени окисления серы (–II), (II), (IV), (VI), т. е. в образовании химических связей участвуют два неспаренных электрона, а также одна или две электронные пары. Сера – распространенный в земной коре элемент. Встречается самородная сера, но чаще сера встречается в виде руд: сернистых соединений (сульфидов) и сернокислых соединений (сульфатов). Наиболее распространены из сульфидов пирит FeS_2 (серный колчедан), медный колчедан Cu_2S , марказит $FeCuS_2$, цинковый блеск ZnS , свинцовый блеск PbS . Серу и ее соединения широко применяют в различных отраслях промышленности: в производстве серной кислоты; в бумажной и целлюлозной отраслях (сульфатные и сульфитные щелока); в производстве резины (как отвердители или вулканизирующие добавки); в спичечном производстве; в фото- и кинопромышленности (фиксаж); в медицине и ветеринарии (дезинфицирующие средства); в пищевой промышленности (консерванты); для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

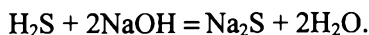
Сера в воде нерастворима, хорошо растворима в сероуглероде CS_2 . Расплавленная подвижная сера с плотностью $1,96 \text{ г/см}^3$ при температуре свыше 160°C превращается в вязкую темно-коричневую массу, свыше 250°C вязкость ее снижается, и при 400°C сера вновь становится подвижной жидкостью. При обычных условиях сера существует в виде 8-атомных кольцевых молекул. Известны формы: S_2 , S_6 , S_8 , получены также S_7 , S_{10} и S_{12} . При $t \geq 1500^\circ \text{C}$ молекулы S_2 диссоциируют на атомы. Сера при умеренном нагревании окисляет многие вещества. Сама сера окисляется кислородом и галогенами. Сера образует четыре оксида SO_3 , SO_2 , S_2O_3 и SO и два пероксида S_2O_7 и SO_4 . SO_3 – ангидрид серной кислоты H_2SO_4 ; SO_2 – ангидрид сернистой кислоты H_2SO_3 ; S_2O_3 – ангидрид дитионистой кислоты $H_2S_2O_4$. Из пероксидов S_2O_7 – ангидрид двух пероксокислот: пероксомоносерной H_2SO_5 и пероксодисерной $H_2S_2O_8$. С фтором образует много фторидов, с хлором – SCl_4 , SCl_2 и S_2Cl_2 . С бромом сера образует дибромполисульфаны S_nBr_2 . Йодиды серы неизвестны. С электроположительными элементами сера образует сульфиды и полисульфиды, в том числе с водородом – сульфид (сероводород) H_2S и полисульфаны H_2S_n .

Соединения S(-II)

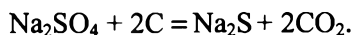
Такую степень окисления сера проявляет в *сульфидах*. Сульфиды щелочных металлов в воде создают щелочную среду:



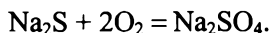
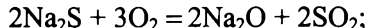
Na_2S может быть получен прямым взаимодействием металла и серы или реакцией нейтрализации:



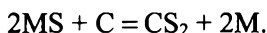
В промышленности используют восстановление Na_2SO_4 углем при 1000 °C:



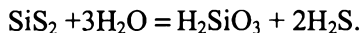
Большинство сульфидов при прокаливании на воздухе переходят в оксиды или сульфаты:



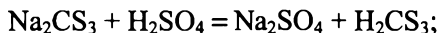
При 1200 °C сульфиды восстанавливаются углем до металла:



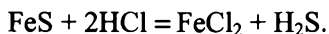
Сульфиды неметаллов гидролизуются в воде с образованием кислоты:



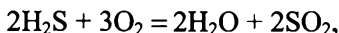
При взаимодействии основных и кислых сульфидов образуются *тиосоли*. Соответствующие *тиокислоты* неустойчивы:



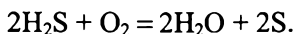
С водородом в обычных условиях сера не соединяется. *Сероводород* H_2S получают действием разбавленных кислот на сульфид FeS :



Сероводород – бесцветный ядовитый газ с запахом тухлых яиц. Он тяжелее воздуха (плотность 1,5392 г/л). H_2S растворяется в воде (3:1). При поджигании на воздухе H_2S сгорает:

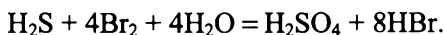


при недостатке кислорода:

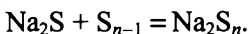


Сероводород применяют для получения диэлектрических пленок, легирования эпитаксиальных пленок кремния.

Сероводород (сульфан) образует ряд *полисульфанов*: дисульфид H_2S_2 (H – S – S – H); трисульфид H_2S_3 (H – S – S – S – H) и т. д. Водный раствор H_2S – слабая кислота. Средние соли H_2S – *сульфиды* Na_2S . Кислые соли – *гидросульфиды* NaHS . Сульфиды обладают восстановительными свойствами. Продуктами окисления сульфидов могут быть S, SO_2 , H_2SO_4 :



Соединения S(–II) с металлами – *полисульфиды*, или персульфиды типа MS_n , – получаются при взаимодействии серы с концентрированными растворами основного сульфида:



Обычно образуется смесь полисульфидов. Молекулы полисульфидов имеют цепочечное строение: $\text{M}[\text{S}]_n\text{M}$. Они проявляют окислительные и восстановительные свойства и диспропорционируют:



Смесь полисульфидов натрия (серная печень) Na_2S_n применяют для очистки шкур от шерсти, полисульфиды аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ – для воронения стали. Широко используется полисульфидный каучук – *тиокол*.

Соединения S(I)

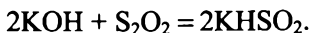
Известны *галогениды* S_2F_2 , S_2Cl_2 и S_2Br_2 , в которых сера формально одновалентна. S_2F_2 – бесцветный газ, разлагается водой. S_2Cl_2 – бесцветная жидкость, получается хлорированием расплава серы. Хорошо растворяет серу с образованием циклических соединений S_nCl_2 ($n \leq 100$). S_2Br_2 – красная жидкость, ее получают из простых веществ при нагревании.

Соединения S(II)

Известен малоустойчивый *хлорид* SCl_2 . При хранении он разлагается:

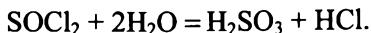
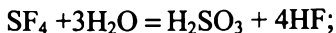


Получают его хлорированием серы. Известен *низший оксид* серы S_2O_2 : $O = S - S = O$. S_2O_2 – бесцветный газ, разлагается водой, не окисляется кислородом воздуха. С металлами энергично взаимодействует. С щелочами образует соли *сульфоксиловой кислоты* H_2SO_2 :

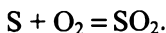


Соединения S(IV)

Степень окисления серы (IV) проявляется в *диоксиде (сернистый ангидрид)*, в *тетрагалогенидах* типа SG_4 , в *оксодигалогенидах* SOG_2 и в соединениях анионов: $[SO_3]^-$, $[SF_5]^-$, $[SO_2F]^-$. Все бинарные соединения серы (IV) проявляют кислотный характер:

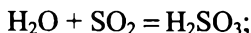


Наибольшее значение имеет *сернистый ангидрид* SO_2 – бесцветный газ с резким запахом. Он образуется при сгорании серы на воздухе:

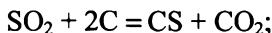


SO₂ химически очень активен. Характерные для него реакции:

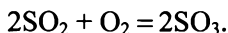
1) реакции без изменения степени окисления:



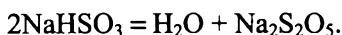
2) реакции с понижением степени окисления:



3) реакции с повышением степени окисления:

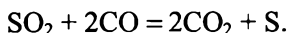


Сернистая кислота H₂SO₃, средней силы. В свободном состоянии не выделена. Она образует соли двух типов: средние – *сульфиты* (K₂SO₃) и кислые соли – *гидросульфиты* (KHSO₃). Соли H₂SO₃ получают взаимодействием SO₂ с гидроксидами или карбонатами металлов. В промышленности используют Ca(HSO₃)₂, который под названием «сульфитного щелока» применяется в целлюлозной промышленности. При кристаллизации раствора NaHSO₃ образуется соль пиросерной кислоты:

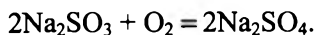


В присутствии больших количеств воды при взаимодействии SO₂ и H₂S выделяется свободная сера и смесь *политионовых* кислот общей формулы H₂S_xO₆. Считается, что атомы серы в них связаны в цепочку. Так, для *тетратионовой* кислоты H₂S₄O₆ формула имеет вид: HO–(SO₂)–S–S–(SO₂)–OH.

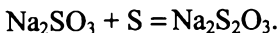
Реакции, идущие с понижением степени окисления, для серы (IV) малохарактерны. Практическое значение имеет восстановление SO₂ при 500 °С в присутствии катализатора (извлечение серы из отходящих газов в металлургии):



Реакции с повышением степени окисления серы наиболее характерны для SO₂, так как H₂SO₃ и ее соли являются сильными восстановителями. Так, сульфиты при хранении на воздухе переходят в *сульфаты*:

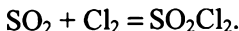


Сульфиты способны присоединять серу, образуя соли *тиосерной* кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – *тиосульфаты*:

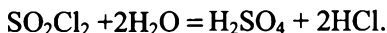


Соединения S(VI)

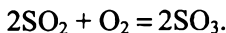
Степень окисления (VI) проявляется в соединениях серы с наиболее электроотрицательными элементами: SO_3 , SF_6 , SO_3H_2 , в производных *сульфат-аниона* $(\text{SO}_4)^{2-}$. Из *оксо-* и *диоксогалогенидов* изучен SO_2Cl_2 – *сульфурилхлорид*. Он образуется на прямом солнечном свете по реакции:



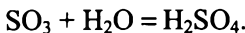
Это жидкость с резким запахом. В горячей воде разлагается:



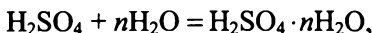
Триоксид серы SO_3 – *серный ангидрид* – одно из основных соединений серы в химии и химической технологии. Из него получают *серную кислоту*, по объему выпуска которой судят о промышленном потенциале страны. SO_3 получают окислением SO_2 при высокой температуре в присутствии катализатора (платина или V_2O_5):



Раствор SO_3 в воде – серная кислота:



100 %-ная серная кислота (моногидрат), $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – бесцветная маслянистая жидкость ($t_{\text{пл}} = 18^\circ\text{C}$). Реактивная концентрированная серная кислота имеет $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и $t_{\text{пл}} = 10,37^\circ\text{C}$. *Концентрированная* H_2SO_4 является сильным окислителем. Она окисляет многие металлы. С железом не реагирует. *Разбавленная* H_2SO_4 окисляет железо с выделением водорода. При нагреве H_2SO_4 растворяет серебро. Крепкая серная кислота энергично поглощает влагу:



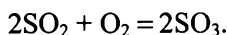
поэтому она применяется для осушки газов и других веществ. От многих органических веществ, содержащих водород и кислород, она отнимает воду (обугливает их).

Как двухосновная кислота H_2SO_4 дает средние (*сульфаты*) и кислые (*гидросульфаты*) соли. Кристаллогидраты сульфатов называют *купоросами* (старое название H_2SO_4 – «купоросное масло»): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – железный купорос. Соли серной кислоты широко применяются: CaSO_4 – гипс, алебастр; CuSO_4 , FeSO_4 – антисептики; K_2SO_4 – удобрение. Широко используется сама H_2SO_4 .

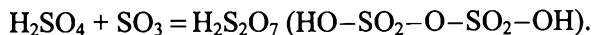
Получают серную кислоту двумя основными способами: нитрозным и контактным. В обоих случаях исходным продуктом является SO_2 , получаемый сжиганием серы или колчеданов, или из отходящих газов металлургии при выплавке Cu, Zn, Pb и др. из сернистых руд. *Нитрозный* способ:



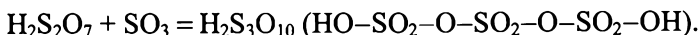
NO окисляется кислородом воздуха до NO_2 и возвращается в процесс. По нитрозному способу получается 76 %-ная H_2SO_4 . Используется она для производства минеральных удобрений. Сейчас этот способ почти не используется. По *контактному* способу диоксид серы окисляют до *серного ангидрида*:



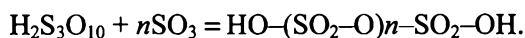
Реакция протекает при $t > 400^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора. Образующийся SO_3 улавливают крепкой серной кислотой способом противотока. При растворении SO_3 в H_2SO_4 получается серия *полисерных* кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$. При $n = 1$ образуется *пиросерная* (двусерная) кислота:



При $n = 2$ образуется *трисерная* кислота:



При дальнейшем растворении SO_3 в серной кислоте образуются полисерные кислоты:

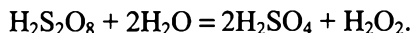


Смесь этих кислот – *олеум*. В этом случае H_2SO_4 может быть очень чистой и сколь угодно крепкой – вплоть до *олеума* – дымящей серной кислоты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$.

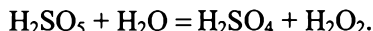
Известны *пероксосерные (надсерные)* кислоты. При электролизе насыщенного раствора KHSO_4 образуется пероксодисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Пероксодисерная (надсерная) кислота гидролизуется с образованием H_2O_2 :



Известна *пероксомоносерная* кислота H_2SO_5 : $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{OH}$. Эта кислота в воде гидролизуется:



Гидролиз пероксосерных кислот и их солей используют для промышленного получения пероксида водорода. Пероксосерные кислоты и их соли (*пероксосульфаты*) – очень сильные окислители. При действии тихого электрического разряда на смесь $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ образуется *пероксод* SO_4 . При 3 °C он плавится с отщеплением кислорода:

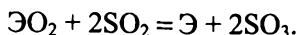


Селен, теллур, полоний

В образование связей у Se, Te и Po, как и у серы, вовлекаются 2 непарных электрона, а также одна или две пары электронов. Поэтому у них наблюдаются четные степени окисления: (–II), (II), (IV), (VI).

Селен и теллур добывают промышленным способом из шламов (осадков), образующихся при электролитической переработке цветных металлов. Селен и теллур получают также из пыли, образующейся при обжиге селенсодержащих сульфидов, или из шла-

мов серных камер. Отходы и шлам окисляют диоксидом марганца до SeO_2 и TeO_2 , разделяют и восстанавливают диоксидом серы:

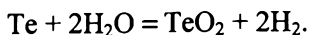


Полоний получают облучением висмута нейтронами. Изучение его свойств связано с трудностями из-за его сильной радиоактивности.

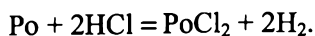
Селен применяют в полупроводниковой технике, в фотографии, в резиновой промышленности (отвердитель), в стекольной промышленности, в фотоэлементах, в оптических и сигнальных приборах. В темноте селен почти не проводит электроток, при освещении его проводимость возрастает в тысячи раз.

Теллур также обладает полупроводниковыми и фотоэлектрическими свойствами. Он используется в полупроводниках, в фотоэлементах, в оптических и сигнальных приборах, в резиновой, стекольной и оптической отраслях промышленности, в производстве свинцовых кабелей.

Селен и теллур образуют цепные молекулы Se_∞ и Te_∞ , полоний образует металлические кристаллы. В ряду $\text{O} - \text{S} - \text{Se} - \text{Te} - \text{Po}$ ослабление ковалентной связи $\text{Э} - \text{Э}$ соответствует постепенному изменению свойств: O_2 и S – неметаллы, диэлектрики; Se и Te – полупроводники, «полуметаллы»; Po – металл. В ряду $\text{Se} - \text{Te} - \text{Po}$ уменьшается окислительная и возрастает восстановительная способность. Se не реагирует с водой и с разбавленными кислотами. Te окисляется водой при нагревании:



Po реагирует с HCl как типичный металл:



Как все неметаллы, Se и Te окисляются концентрированной HNO_3 . Po в этих условиях образует соль, как металл:



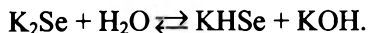
При кипячении в щелочах Se и Te диспропорционируют:



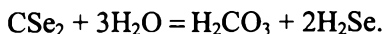
При нагревании Se, Te и Po окисляются кислородом и галогенами, при сплавлении взаимодействуют с металлами.

Соединения Э(–II)

Это селениды, теллуриды и полониды. Они бывают основные (Na_2Se , H_2Te) и кислотные (CSe_2 , CTe_2). Основные при взаимодействии с H_2O образуют кислую соль и щелочь:



Кислотные соединения дают кислоты:



H_2Se и H_2Te (селенид и теллурид водорода) – газы с очень неприятным запахом. По свойствам похожи на H_2S . В ряду $\text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te} - \text{H}_2\text{Po}$ устойчивость молекул падает. Растворы H_2Te и H_2Se в воде – слабые кислоты. Селеноводород используют для получения полупроводниковых пленок.

Соединения Э(II)

Известны галогениды: Se_2F_2 , SeF_4 , TeF_4 , PoF_4 . Из них в свободном состоянии выделены и изучены кристаллические TeCl_2 , TeBr_2 , TeI_2 и газ SeBr_2 . Для Se(II) и Te(II) характерны реакции диспропорционирования:

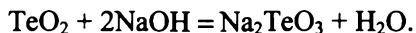


При высоких температурах образуются монооксиды SeO и TeO , но в свободном состоянии они не выделены.

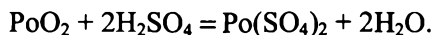
Соединения Э(IV)

При нагревании в токе воздуха Se и Te сгорают с образованием диоксидов – бесцветных, кристаллических веществ. SeO_2 растворим в воде, TeO_2 – малорастворим. При растворении их в воде образуются кислоты: селенистая H_2SeO_3 ; теллуристая H_2TeO_3 . Их соли – селениты и теллуриты. В ряду оксидов $\text{SeO}_2 - \text{TeO}_2 - \text{PoO}_2$

наблюдается ослабление кислотных свойств. TeO_2 взаимодействует со щелочами:



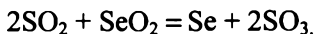
PoO_2 реагирует со щелочами только при сплавлении, а с кислотами – как основной оксид:



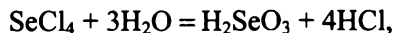
H_2SeO_3 выделена в свободном состоянии, при 70°C она теряет воду:



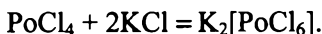
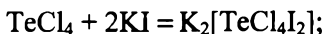
SeO_2 и $[\text{SeO}_3]^{2-}$ – более сильные окислители, чем SO_2 и $[\text{SO}_3]^{2-}$:



Из *тетрагалогенидов* известны: SeF_4 – жидкость, SeCl_4 , SeBr_4 , SeI_4 , TeCl_4 , PoCl_4 – твердые вещества. Они гидролизуются:

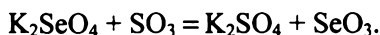


и взаимодействуют с основными галогенидами:

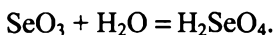


Соединения Э(VI)

Под действием сильных окислителей Se(IV) и Te(IV) переходят в Se(VI) и Te(VI) . *Триоксид* SeO_3 получают обменной реакцией:



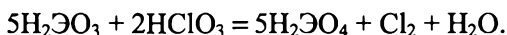
С водой он образует *селеновую* кислоту:



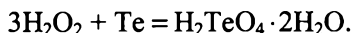
Триоксид TeO_3 в воде не растворяется, но реагирует со щелочами. Получают его из *ортотеллуровой кислоты* H_6TeO_6 :



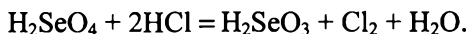
Селеновая H_2SeO_4 и *теллуровая* H_2TeO_4 кислоты образуются при действии сильных окислителей на теллуристую и селенистую кислоты:



Это бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде. H_2SeO_4 по силе почти равна H_2SO_4 ; H_2TeO_4 – очень слабая кислота (как уксусная). В расплаве H_2SeO_4 растворяются серебро и золото, платина не растворяется. Свободная теллуровая кислота H_2TeO_4 получается взаимодействием свободного теллура с 30 %-ным раствором H_2O_2 :

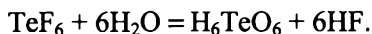


Обычными *теллуратами* являются соли *ортотеллуровой кислоты*: $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$, $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$. Известна соль Na_6TeO_6 , но на воздухе она переходит в $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$. При нейтрализации ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6 образуются *оксогидроксотеллураты*: $\text{M}^1[\text{TeO}(\text{OH})_5]$, $\text{M}_2^1[\text{TeO}_2(\text{OH})_4]$. H_2SeO_4 – более сильный окислитель, чем H_2SO_4 , она окисляет крепкую соляную кислоту:



Смесь $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{HCl}$ – сильнейший окислитель, растворяет золото и платину. У H_2TeO_4 окислительные свойства выражены слабее.

Гексафториды SeF_6 и TeF_6 – бесцветные газы. TeF_6 гидролизуется:



TeF_6 образует фтортеллураты (VI): $\text{Cs}_2[\text{TeF}_8]$, $\text{Ba}[\text{TeF}_7]_2$ и т. д.

***p*-элементы 17 группы**

В 17 группу входят пять *p*-элементов (табл. 22.6):

№ 9, фтор F (лат. *Fluorum*, от греч. «фторос» – разрушение);

№ 17, хлор Cl (лат. *Clorum*, от греч. «хлорос» – желто-зеленый);

№ 35, бром Br (лат. *Bromum*, от греч. «бромос» – зловоние);

№ 53, йод I (лат. *Iodum*, от греч. «йодос» – фиолетовый);

№ 85, астат At (лат. *Astatium*, от греч. «астатос» – нестабильный).

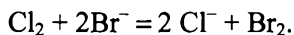
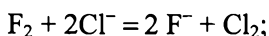
Таблица 22.6

**Константы и распространенность
p-элементов 17 группы**

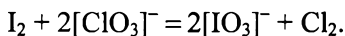
Константа	Элемент				
	F	Cl	Br	I	At
Валентные электроны	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Атомная масса	18,998	35,453	79,904	126,904	210
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	0,144
Радиус иона Э^- , нм	0,133	0,181	0,195	0,220	0,23
Радиус иона Э^{7+} , нм	–	0,026	0,039	0,050	0,062
Энергия ионизации $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+$, эВ	17,42	12,97	11,81	10,45	9,2
Содержание в земной коре, мас. %	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Следы

В ряду F – Cl – Br – I – At происходит ослабление признаков неметалла: F – наиболее ярко выраженный неметалл, а At уже проявляет некоторые признаки металла. Фтор, хлор, бром и йод – вещества с выраженным неметаллическим характером. В газообразном виде образуют двухатомные молекулы. Все они очень реакционноспособны. Фтор – самый реакционноспособный из всех элементов. Атомы этих элементов энергично отрывают электроны у других элементов, образуя бескислородные соли – *галогениды*. Все галогены могут соединяться как с электроположительными, так и с электроотрицательными элементами. В соединениях с

электроположительными элементами они проявляют степень окисления (–I). Фтор во всех соединениях проявляет степень окисления (–I). Хлор, бром и йод в соединениях с электроположительными элементами проявляют степени окисления (I), (III), (V) и (VII). Наиболее устойчивы их соединения со степенью окисления (–I), в этом случае их электронная оболочка приобретает конфигурацию благородных газов. Сродство к электрону уменьшается от фтора к йоду. Фтор вытесняет все галогены из соединений с металлами, хлор – вытесняет бром и йод, а бром – только йод:



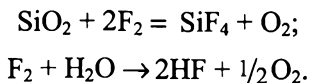
Из кислородных кислот галогенов, где галогены заряжены положительно, йод вытесняет бром и хлор, а элементный бром вытесняет йод:



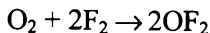
Первый элемент 17 группы – фтор – занимает особое положение. Он практически никогда не бывает заряжен положительно.

Фтор

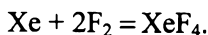
Фтор – газ, в толстом слое окрашенный в желтовато-зеленый цвет, с резким, одурманивающим запахом, напоминающим запах «хлорной извести». Плотность 1,71 г/л. Ниже –168,11 °С фтор сжижается в бледно-желтую жидкость с плотностью 1,108 г/см³. При –219,62 °С он затвердевает. В смеси с водородом фтор самопроизвольно воспламеняется в темноте, на свету взрывается. На холоду соединяется с Br₂, I₂, S, P, As, Sb, B, Si, с многими металлами, с древесным углем со значительным выделением теплоты, с пламенем. Cu, Zn, Sn, Al реагируют с фтором только с поверхности из-за образования плотной защитной пленки фторида, при нагревании реакция идет со вспышкой. При красном калении со фтором реагируют золото и платина. Большинство соединений разлагаются фтором. С аморфным SiO₂ реакция идет со вспышкой. С сероводородом и аммиаком фтор реагирует с пламенем. Галогенводороды HCl, HBr, HI разлагаются фтором. Из воды фтор энергично вытесняет кислород. В атмосфере фтора горят стекловата и даже вода:



Фтор способен окислять кислород:



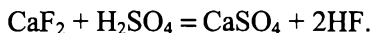
и даже некоторые инертные газы:



Не реагирует фтор лишь с гелием, неоном и аргоном.

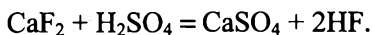
В природе фтор встречается в виде солей: плавиковый шпат CaF_2 (флюорит), криолит Na_3AlF_6 , фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Фтор входит в состав костей и зубов животных. Общая формула эмали зубов близка к $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

Фтор получают электролизом расплавленных солей. Вначале «вскрывают» флюорит серной кислотой:



Затем взаимодействием с калием получают *полифториды*: $\text{KF} \cdot n\text{HF}$. Плавкие полифториды подвергают электролизу. Хранят и перевозят его в никелированных изнутри цистернах. Никель со фтором образует прочную защитную пленку NiF_2 .

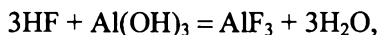
Элементный фтор используют: при разделении изотопов урана из UF_6 ; при синтезе фреонов CHF_2Cl и CF_2Cl_2 ; получении фторорганических смазок, жидкостей и полимеров. Гораздо шире используют *фториды*, особенно *фтористый водород* HF. Фтористый водород в обычных условиях ассоциирован в зигзагообразные цепочки за счет водородных связей, поэтому HF – бесцветная жидкость с $t_{\text{кип}} = 19,5^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}} = -83^\circ\text{C}$. Газообразный HF состоит из смеси «олигомеров» $(\text{HF})_n$. Получают HF действием серной кислоты на флюорит:



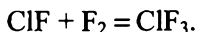
Жидкий HF – сильный ионизирующий растворитель. Он неограниченно растворяется в воде, образует фториды с многими элементами. Свойства фторидов изменяются в зависимости от свойств катионов:



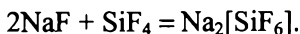
Фториды получают действием раствора HF на оксиды, карбонаты, гидроксиды соответствующих металлов:



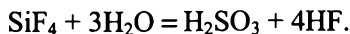
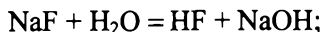
фторированием простых веществ или низших фторидов:



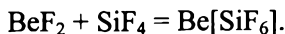
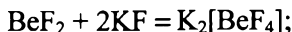
Основные фториды – ионные соединения (NaF , KF , MgF_2). Это кристаллические вещества с высокой $t_{\text{пл}}$. Кислотные фториды – ковалентные соединения (SiF_4 , PF_5 , SF_6 , и т. д.), это жидкости или газы. Основные и кислотные фториды взаимодействуют между собой:



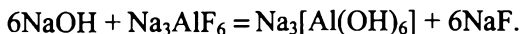
Первые из них создают щелочную среду, а вторые – кислотную:



Амфотерные фториды реагируют и с основными, и с кислотными фторидами:



NaF в технике получают сплавлением криолита с NaOH :



Применяют его как антисептик. KF растворим в воде. С избытком HF образует кислые соли KHF_2 , $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$, $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$ и т. д. Такие же соли образует NH_4F . Его применяют для травления стекла. В пищевой промышленности и медицине он используется как антисептик.

Водный раствор HF – кислота средней силы (*плавиковая кислота*). Она реагирует с диоксидом кремния SiO_2 и растворяет стекло и кварц. Используется в органическом синтезе фторорганических соединений, для травления стекла. В металлургии HF применяют для очистки отливок от песка.

Соединения фтора с кислородом

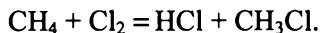
При электролизе *гидрофторида калия* KHF_2 выделяется побочный продукт OF_2 . Получить его можно также действием F_2 на разбавленный раствор NaOH :



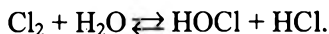
Дифторид кислорода OF_2 – бесцветный газ с раздражающим запахом, $t_{\text{пл}} = -223,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -144,8^\circ\text{C}$, $\rho = 2,421 \text{ г/л}$. В воде не растворяется. *Фторид кислорода* O_2F_2 получен действием тлеющего электрического разряда на смесь O_2 и F_2 при -100°C , $t_{\text{пл}} = -163,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 57^\circ\text{C}$, $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$. Известны *полиоксодифториды* O_4F_2 , O_5F_2 , O_6F_2 и другие соединения, в которых фтор непосредственно связан с кислородом: $\text{NO}_2(\text{OF})$, $\text{ClO}_3(\text{OF})$, $\text{CF}_3(\text{OF})$. Во всех этих соединениях фтор проявляет степень окисления (–I).

Хлор

Хлор – желто-зеленый газ с резким, раздражающим запахом. Плотность $3,220 \text{ г/л}$. Он сжижается при повышенном давлении (около $6,6 \text{ атм}$). При атмосферном давлении $t_{\text{кип}} = -34,6^\circ\text{C}$, точка затвердевания $-100,98^\circ\text{C}$. Хлор реагирует с большинством элементов, в углеводородах он замещает водород:

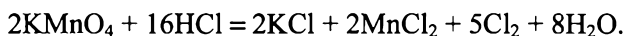


Хлор взаимодействует с водой:

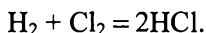


В большинстве соединений Cl имеет степень окисления (–I). В соединениях с более электроотрицательными элементами (F, O и N) он проявляет степени окисления (I), (III), (V), (VII), иногда (IV) и (VI). Встречается в природе в виде хлоридов: галит, каменная

соль NaCl; сильвинит NaCl·KCl; карналлит KCl·MgCl₂·6H₂O. Вода вымывает растворимые соединения хлора из горных пород. Усыхание древних морей и океанов привело к образованию мощных залежей NaCl и KCl. Получают хлор в промышленности электролизом крепкого раствора NaCl. В лаборатории хлор получают действием MnO₂ или KMnO₄ на соляную кислоту:



Хлор реагирует со всеми неметаллами, кроме N₂ и благородных газов. Взаимодействие Cl₂ и H₂ при обычных условиях протекает медленно:



Подогрев или сильное освещение резко ускоряют эту реакцию до взрыва.

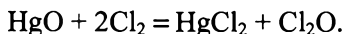
Хлор вступает в реакции диспропорционирования:



Хлор образует несколько оксидов. Интересен Cl₂O₈, который рассматривают как пероксид Cl(VII): O₃Cl—O—O—ClO₃.

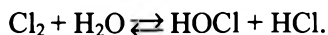
Соединения Cl(I)

Степень окисления (I) проявляется при взаимодействии со фтором (фторид хлора ClF), кислородом (оксид хлора Cl₂O) и азотом (нитрид хлора Cl₃N). Эти соединения дают анионы: дифторхлорат (I)-анион [ClF₂][−]; оксохлорат (I)-анион [ClO][−]; нитридохлорат (I)-анион [ClN]^{2−}. Из бинарных соединений хлора устойчив фторид ClF. Он образуется при взаимодействии сухих F₂ и Cl₂ выше 270 °С. Оксид хлора Cl₂O получают пропусканием хлора над сухим оксидом ртути при 0 °С:

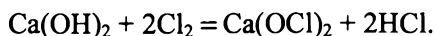


Это желто-оранжевый газ с неприятным запахом, тяжелее воздуха. При +3,8 °С он конденсируется в красно-бурую жидкость. С водой образует *хлорноватистую* кислоту HOCl. Оксид Cl₂O рас-

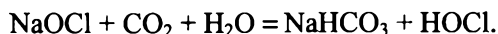
падает со взрывом на Cl_2 и O_2 при слабом нагревании, при соприкосновении с органическими веществами. Анион оксохлорат (I) $[\text{OCl}]^-$ – *гипохлорит*-анион – образует *гипохлориты* щелочных и щелочно-земельных металлов. Соответствующая кислота HOCl , или хлорноватистая кислота, неустойчива и существует только в виде растворов. HOCl образуется вместе с HCl при растворении хлора в воде:



Производные Cl(I) – сильные окислители. Практический интерес представляет гипохлорит кальция Ca(OCl)_2 – хлорная известь. Она широко применяется как отбеливатель, очиститель, дезинфицирующее средство, для очистки нефти. Получается взаимодействием гашеной извести с хлором:

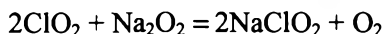


Отбеливающее действие гипохлоритов основано на выделении хлорноватистой кислоты, которая вытесняется из своих соединений даже углекислотой воздуха:

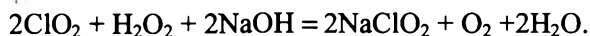


Соединения Cl(III)

Известны *трифториды* ClF_3 ; соединения *тетрафторхлорат*-аниона $(\text{ClF}_4)^-$ и соединения *диоксохлорат*-аниона $(\text{ClO}_2)^-$. Практический интерес представляют производные диоксохлорат-аниона – *хлориты*. С водой диоксохлорат-анион образует *хлористую* кислоту HClO_2 . В свободном состоянии HClO_2 не получена. В растворах она быстро разлагается. HClO_2 образуется при гидролизе производных ClO_2^- . Ее соли (хлориты) устойчивы. Чистые хлориты получают при пропускании газообразного ClO_2 через раствор пероксида натрия:



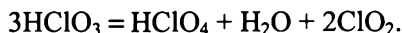
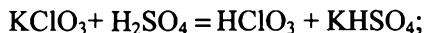
или при действии газообразного ClO_2 на смесь растворов H_2O_2 и гидроксида натрия:



Растворы хлоритов – сильные окислители. NaClO_2 применяют при отбелке тканей.

Соединения Cl(IV)

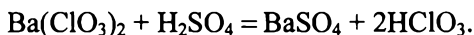
Известен *диоксид* хлора ClO_2 – зеленовато-желтый взрывчатый газ с резким запахом. Образуется при действии концентрированной H_2SO_4 на хлорат калия:



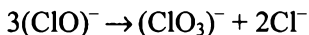
При охлаждении он сгущается в красно-бурую жидкость. При сильном охлаждении образует оранжево-красные кристаллы с $t_{\text{пл}} = -76^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 9,9^\circ\text{C}$. Это эндотермическое соединение очень неустойчиво и разлагается, иногда со взрывом.

Соединения Cl(V)

Из них изучены *пентафторид* ClF_5 , *оксотрифторид* ClOF_3 , *диоксофторид* ClO_2F и производные *хлорноватой* кислоты HClO_3 . Хлорноватая кислота в свободном виде не выделена. Образуется при разложении хлорноватистой кислоты. Обычно ее получают из солей – *хлоратов*:



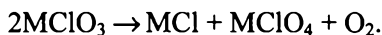
Упариванием раствора можно довести ее концентрацию до 40 %. При дальнейшем упаривании начинается разложение. HClO_3 – сильная одноосновная кислота. Она легко отдает свой кислород. Ее соли (хлораты) образуются при нагревании гипохлоритов в водном растворе:



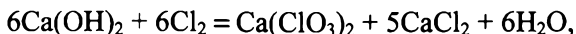
или при пропускании хлора через растворы гидроксидов щелочных или щелочно-земельных металлов:



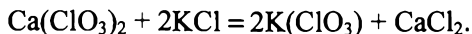
Хлораты в твердом виде устойчивы в нормальных условиях, при нагревании отщепляют кислород:



В технике используют KClO_3 – хлорат калия (*бертолетова соль*). KClO_3 получают в две стадии пропусканием хлора через «известковое молоко». Сначала получают хлорат кальция:



затем в смесь добавляют KCl :



Кроме того, KClO_3 получают пропусканием Cl_2 через горячий раствор KOH :



Хлорат калия используют в пиротехнике и в производстве спичек. Хлорат натрия используют для борьбы с сорняками.

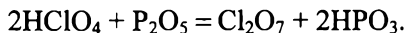
Соединения Cl(VI)

Известен *гексаоксид* хлора Cl_2O_6 , который можно получить при взаимодействии ClO_2 с озоном. Это темно-красная жидкость с плотностью $1,65 \text{ г/см}^3$, дымящая на воздухе. При -1°C затвердевает. При контакте с органическими веществами сильно взрывается. С водой реагирует со взрывом.

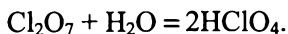
Соединения Cl(VII)

Хорошо изучены *гептаоксид* хлора Cl_2O_7 ; *оксофториды* ClO_3F , ClO_2F_3 , ClOF_5 , ClF_7 и производные анионных комплексов $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{ClO}_3\text{F}_2]^-$, $[\text{ClO}_2\text{F}_4]^-$.

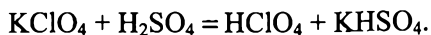
Гептаоксид хлора Cl_2O_7 – бесцветная жидкость, $t_{\text{пл}} = -93,4^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$, при нагревании свыше 120°C взрывается. Гептаоксид хлора Cl_2O_7 – ангидрид *хлорной* кислоты. Его получают обезвоживанием хлорной кислоты оксидом фосфора (V):



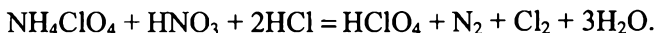
Это очень летучая жидкость ($t_{\text{кип}} = 83^\circ\text{C}$). От удара, пламени, при контакте с I_2 она взрывается, но с органическими веществами не реагирует. В холодной воде медленно растворяется:



Анион $(\text{ClO}_4)^-$ (*перхлорат-анион*) образует HClO_4 – хлорную кислоту. Это одна из наиболее сильных кислот. Ее получают действием концентрированной H_2SO_4 на KClO_4 :



Можно получать HClO_4 из перхлората аммония действием на него смеси азотной и соляной кислот:

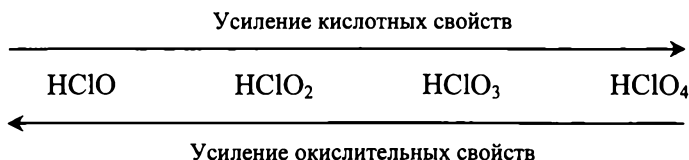


HClO_4 получают также обменной реакцией кремнефтористоводородной кислоты с перхлоратами. Хлорная кислота – самая устойчивая из кислородных кислот хлора. В безводном состоянии это бесцветная, очень подвижная, сильно дымящая на воздухе жидкость. При контакте с горючими веществами воспламеняет их со взрывом. Соли хлорной кислоты – *перхлораты*. Из них применение находят перхлорат аммония и перхлорат калия. Перхлораты наиболее устойчивы из кислородных соединений хлора. При нагревании свыше $200\ldots 400^\circ\text{C}$ они разлагаются с образованием хлорида и свободного кислорода. Получают перхлораты из соответствующих хлоратов, которые разлагают при нагревании, либо окисляют электролитически:



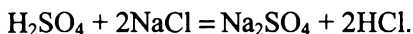
Хлорная кислота образует соли с положительными катионами, например с ионами *нитрония* $[\text{NO}_2]^+$ и *нитрозила* $[\text{NO}]^+$ (*нитрозония*): $[\text{NO}]\text{ClO}_4$ – перхлорат нитрозила, $[\text{NO}_2]\text{ClO}_4$ – перхлорат нитрония.

В ряду $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ кислотные свойства возрастают, а окислительные убывают:

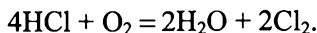


Соединения Cl(–I)

Известно много соединений Cl(–I) – *хлоридов*. Они встречаются в природе и используются в промышленности, химии, бытовой химии. Все они являются солями *хлористоводородной* кислоты HCl. Практический интерес представляет *хлористый водород* HCl. Это бесцветный газ, $t_{пл} = -112\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = -84\text{ }^{\circ}\text{C}$. HCl в лаборатории получают при нагревании поваренной соли с серной кислотой:

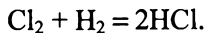


Газообразный HCl реагирует с металлами при температуре красного каления с выделением водорода. Жидкий HCl на большинство металлов не действует, он реагирует с оксидами, сульфидами и карбонатами. Со фтором HCl бурно реагирует при нормальной температуре с образованием пламени. С кислородом воздуха он взаимодействует при повышенной температуре в присутствии катализаторов:

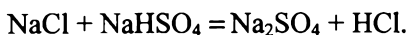
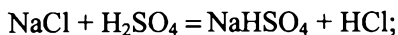


HCl – гигроскопичный продукт, на воздухе «дымит» за счет образования тумана с атмосферной влагой. Очень хорошо растворяется в воде. В одном объеме воды может раствориться до 450 объемов HCl. Раствор HCl в воде называется *соляной кислотой*.

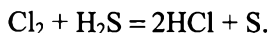
Получают HCl прямым взаимодействием хлора и водорода:



Промышленный способ получения HCl включает стадию электролиза водного раствора NaCl. Процесс протекает спокойно, так как взаимодействие образующихся хлора и водорода идет сразу в момент выделения. Иногда для получения HCl применяют двухстадийное взаимодействие концентрированной H_2SO_4 и NaCl:



HCl образуется при действии водородных соединений на свободный хлор:



Соляная кислота – одна из наиболее сильных кислот. Она растворяет многие металлы, реагирует с их оксидами и образует *хлориды*. Соляная кислота и ее соли широко применяются в химической промышленности.

Бром, йод, астат

Бром Br₂ – тяжелая, темно-бурая жидкость, с неприятным запахом. Пары брома опасны для слизистой оболочки. Бром заметно менее активен, чем хлор. В парах и в жидком состоянии он интенсивно, с пламенем, реагирует с фосфором, мышьяком, сурьмой, висмутом, оловом и алюминием. Золото образует AuBr₃, платина не реагирует с бромом. Металлический К активно реагирует с бромом, а Na – лишь слегка корродирует. С органическими соединениями бром образует соединения замещения. В воде бром мало растворим (3,55 г на 100 г воды). Br₂ выделяют из воды соленых озер, из морской воды, из природных калийных солей.

Йод I₂ – твердое вещество с чешуйчатыми кристаллами темно-фиолетового или темно-серого цвета, уже при комнатной температуре летуч. Йод гораздо менее активен, чем бром. Он непосредственно соединяется с S, P, Fe, Hg. С водородом почти не реагирует. С кислородом непосредственно не соединяется, косвенным путем образует I₂O₂. В воде мало растворим (1 : 5500). Добывают I₂ из буровых вод; из золы морских водорослей.

Таблица 22.7

Физические свойства брома, йода, астата

Свойство	Вещество		
	Br ₂	I ₂	At
ρ, г/см ³	3,187	4,94	–
t _{пл} , °C	–7,325	113,7	302
t _{кип} , °C	58,78	184,35	337
ΔH _{дисс} , кДж/моль	199	150,7	117

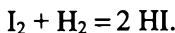
5 %-ный раствор йода в спирте применяется в медицине для дезинфекции. Бром используют для производства добавок, повышающих октановое число бензина.

Свойства астата изучены мало ввиду его радиоактивности.

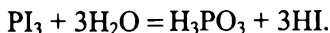
Физические свойства представлены в табл. 22.7.

Соединения Э(-I)

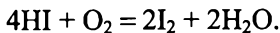
Бром и йод – активные неметаллы. При обычных температурах они взаимодействуют с некоторыми металлами и неметаллами: фосфором, азотом, с водородом и другими электроположительными элементами. Взаимодействие брома и йода с водородом идет при нагревании:



HBr и HI не имеют практического значения. В лаборатории их получают гидролизом соединений фосфора:

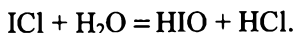
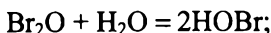


HBr и HI – бесцветные газы, дымящие на воздухе и очень хорошо растворимые в воде. По химическим свойствам очень похожи на HCl. В водных растворах образуют сильные *бромистоводородную* и *йодистоводородную* кислоты. Соли этих кислот – *бромиды*, *йодиды*. Эти кислоты являются восстановителями. Наиболее сильный восстановитель HI. Он способен гореть в кислороде:



Соединения Э(I)

Соединения I(I) и Br(I) получаются при взаимодействии простых веществ. Эти соединения неустойчивы, кроме ICl. В водных растворах они проявляют кислотные свойства:



HOBr – *бромноватистая кислота (гипобромид водорода)*. HOI – *йодноватистая кислота (гипойодид водорода)*. Эти кислоты неус-

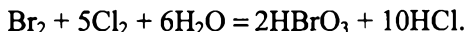
тойчивы и являются сильными окислителями. В ряду $\text{HOCl} - \text{HOBr} - \text{HOI}$ сила кислот, устойчивость и окислительная способность уменьшаются. HOCl – сильная кислота, HOBr – слабая кислота, HOI – амфотерное соединение. Эти кислоты существуют только в разбавленных растворах.

Соединения Э(III)

Из таких соединений получены *тригалогениды* BrF_3 , IF_3 , ICl_3 и производные анионов $[\text{BrF}_4]^-$, $[\text{IF}_4]^-$, $[\text{ICl}_4]^-$, $[\text{BrO}_2]^-$. Известны устойчивые соединения $\text{I}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{I}(\text{NO}_3)_3$, $\text{I}(\text{IO}_3)_3$. Производные $\text{Br}(\text{III})$ и $\text{I}(\text{III})$ – сильные окислители. BrF_3 используется как фторирующий агент.

Соединения Э(V)

Изучены *фториды* и *оксофториды* BrF_5 , BrO_2F , IF_5 , IO_2F , I_2O_5 и производные анионов: $[\text{BrF}_6]^-$, $[\text{BrO}_3]^-$, $[\text{IF}_6]^-$, $[\text{IO}_3]^-$, $[\text{IO}_2\text{F}_2]^-$. Из них BrF_5 , IF_5 , BrO_2F – жидкости, остальные – твердые вещества. Производные $[\text{BrO}_3]^-$ – *броматы*, производные $[\text{IO}_3]^-$ – *йодаты*, соли *бромноватой* и *йодноватой* кислот. Анионы $[\text{EO}_3]^-$ очень устойчивы, их производные образуются в водных растворах при действии сильных окислителей:



В ряду $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ кислотные свойства ослабевают, а устойчивость повышается. HClO_3 существует только в растворах, а HIO_3 можно выделить в виде бесцветных кристаллов. Йодаты встречаются в природе. Так, KIO_3 входит как примесь в чилийскую селитру. NaIO_3 – самостоятельный минерал лаутарит.

Бромноватая и йодноватая кислоты могут быть получены из оксокислот Э(I) за счет диспропорционирования:

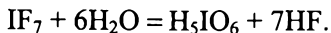


При нагревании HIO_3 образуется *йодноватый ангидрид* I_2O_5 .

Соединения Э(VII)

Для Br степень окисления (VII) малохарактерна. Известны BrF_7 , IF_7 , IO_3F и производные анионов $(\text{BrO})_4^-$, $(\text{IO}_6)^{5-}$. *Гептафто-*

риды BrF_7 и IF_7 – очень реакционные газы. Триоксофторид IO_3F – белое кристаллическое вещество. Эти соединения имеют кислотный характер и гидролизуются в воде:



H_5IO_6 может быть представлен как кристаллогидрат йодной кислоты:



Йодная кислота HIO_4 – кристаллическое вещество, ее соли – *периодаты*. При нагревании разлагается на йодноватый ангидрид I_2O_5 и кислород.

О соединениях астата известно немного. Они существуют, высшая степень окисления отвечает аниону: $(\text{AtO}_3)^-$.

Соединения галогенов между собой

Галогены по отношению друг к другу, в основном, одновалентны. Хлор по отношению ко фтору бывает трехвалентным, бром – максимально пятивалентным, йод – максимально семивалентным. Известны ClF , IF_7 , ClF_3 – газы; BrF , BrCl , BrF_3 , BrF_5 , IF_5 – жидкости; IBr , ICl – твердые вещества. Все эти соединения летучи, большинство малоустойчиво.

Задачи для самостоятельного решения

22.1. Определите объем воды (мл), необходимый для проведения реакции между ней и 99,85 г Al_4C_3 (плотность воды принять 0,9982 г/мл).

22.2. Рассчитайте массу (г) свинцового сурика, если при его взаимодействии с избытком концентрированной азотной кислоты образуется 0,025 моль твердого оксида свинца (IV).

22.3. Рассчитайте массу (г) осадка и объем (л) газа, которые образуются при взаимодействии 2 л 0,01 н. раствора сероводорода в воде с избытком концентрированной азотной кислоты.

22.4. Рассчитайте массу (г) кристаллогидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, полученного взаимодействием избытка алюминия с разбавленной серной кислотой с последующим отделением непрореагировавшего алюминия и выпариванием раствора досуха, если выделилось 1,92 л газа.

22.5. Определите массу (г) гидроксида алюминия и объем (л) сероводорода, полученных при взаимодействии 50,05 г сульфида алюминия с избытком воды.

22.6. Определите массу (г) гидроксида натрия и объем кислорода (л), образующихся при взаимодействии 0,25 моль пероксида натрия с избытком горячей воды.

22.7. Какой объем воды (л) останется после полного протекания реакции между 1664,3 г пентаоксида йода и 0,75 л воды?

Примечание. Объем газа рассчитывать при нормальных условиях.

Глава 23

БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ 18 ГРУППЫ

18 группа состоит из шести благородных (инертных) газов (табл. 23.1):

№ 2, гелий He (лат. *Helium* от греч. «гелиос» – бог Солнца);

№ 10, неон Ne (лат. *Neonum* от греч. «неос» – новый);

№ 18, аргон Ar (лат. *Argonum* от греч. «аргос» – инертный);

№ 36, криптон Kr (лат. *Kryptonum* от греч. «криптос» – скрытый);

№ 54, ксенон Xe (лат. *Xenonum* от греч. «ксенос» – чуждый);

№ 86, радон Rn, (лат. *Radonum* от греч. «радиос» – из радия).

Эти элементы в обычных условиях не образуют никаких химических соединений. Низкие $t_{\text{кип}}$ указывают на то, что и межмолекулярные силы у них очень слабы. С увеличением атомной массы элемента $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{пл}}$ повышаются (табл. 23.2). В химическом отношении благородные газы все же отличаются друг от друга: различная летучесть, растворимость, сорбционные свойства и т. д. Все инертные газы бесцветны и состоят из одноатомных молекул.

Таблица 23.1

Константы и распространенность благородных газов

Элемент	Атомная масса	Радиус атома, нм	Энергия ионизации $\Xi^0 \rightarrow \Xi^+$, эВ	Содержание в земной атмосфере, мас. %
He	4,0026	0,122	24,59	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Ne	20,1797	0,160	21,57	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Ar	39,948	0,192	15,76	0,98
Kr	83,80	0,198	14,00	$1 \cdot 10^{-4}$
Xe	131,29	0,218	12,13	$8 \cdot 10^{-6}$
Rn	222,017	0,22	10,75	$7 \cdot 10^{-16}$

Благородные газы довольно хорошо растворяются в воде: в 1 л воды при 20 °С растворяется 8,8 мл He; 10,4 мл Ne и 33,6 мл Ar. У радона растворимость при 0 °С около 51 %. При высоких давлениях они образуют в воде кристаллические гидраты.

Таблица 23.2

Физические свойства благородных газов

Элемент	$\rho(\text{ж}), \text{г/см}^3$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
He	0,147	-272,2	-268,93
Ne	1,204	-248,67	-246,05
Ar	1,40	-189,4	-185,7
Kr	2,15	-156,6	-152,3
Xe	3,52	-111,8	-107,1
Rn	4,4	-71	-61,8

В обычных условиях гелий химически инертен. При сильном возбуждении атома он может образовывать молекулярные ионы He_2^+ . В обычных условиях эти ионы неустойчивы. В технике гелий выделяют из воздуха или природных газов методом глубокого охлаждения. Все другие газы конденсируются, а гелий остается в виде газа. В США и Канаде гелий добывают из богатых им природных газов. В небольших количествах He получают из минералов клевета, монацита, торсанита нагреванием их до 1000...1200 °С. Гелий используют для консервации продуктов, для заполнения дирижаблей и воздушных шаров. Жидкий гелий используют в качестве хладагента в физике низких температур. Смесь кислорода с гелием используют вместо воздуха в глубоководных аппаратах.

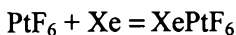
Неон не образует соединений валентного типа. При сильном возбуждении атома он образует молекулярные ионы Ne_2^+ . Неон получают совместно с гелием при сильном охлаждении воздуха. Отделяют его от гелия путем адсорбции или более сильного охлаждения. Применяется неон в электровакуумной технике для заполнения стабилизаторов напряжения, фотоэлементов и т. д. Широко используется во флуоресцентных лампах красного свечения.

Аргон образует молекулярные соединения включения – клатраты – с водой, фенолом, толуолом. Получен гидрат аргона $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –

кристаллическое вещество, разлагающееся при $-42,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Его получают взаимодействием аргона с водой при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $p = 1,5 \cdot 10^7\text{ Па}$. Аргон образует *двойные, смешанные клатраты* с H_2S , SO_2 , CO_2 , HCl . Аргон получают при разделении жидкого воздуха, а также из отходов производства аммиака. Его применяют в металлургии и в химии, когда требуется проведение процесса в инертной атмосфере, при сварке металлов (аргонно-дуговая сварка алюминия и его сплавов). Аргон используют в светотехнике (флуоресцентные лампы синего цвета, лампы накаливания, разрядные трубки), в ядерной энергетике и в электротехнике как инертный газ.

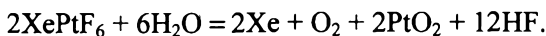
Криптон, ксенон и радон имеют значительно меньшую энергию ионизации атомов, чем He , Ne и Ar . Поэтому они способны образовывать *химические соединения* обычного типа. Ксенон проявляет степени окисления (II), (IV), (VI) и (VIII). По характеру соединений он напоминает йод. В ряду $\text{He} - \text{Rn}$ увеличивается растворимость в воде, возрастает и устойчивость соединений включения (клатратов). Чтобы получить *гидрат ксенона* $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, необходимо давление чуть больше 1 атм. Для получения *клатратов* криптона, аргона и неона необходимы давления: $\text{Kr} - 1,5 \cdot 10^6\text{ Па}$; $\text{Ar} - 1,5 \cdot 10^7\text{ Па}$; $\text{Ne} - 3 \cdot 10^7\text{ Па}$. Можно ожидать образования *гидрата гелия* при $p \sim 1 \cdot 10^8\text{ Па}$. В технике Kr в смеси с Xe получают при ректификации жидкого воздуха. Криптон применяют в электровакуумной технике. Его смесь с ксеноном используют для наполнения различных ламп и трубок. Из-за низкой теплопроводности этих инертных газов меньше энергии расходуется на разогрев ламп и такие лампы дают больше света при тех же затратах энергии, чем при заполнении азотом или аргоном. Радон применяют в медицине (природные воды).

В 1961 г. Бартлетт (Канада), используя в качестве окислителя сильнейший окислитель гексафторид платины PtF_6 , получил первое соединение благородного газа XePtF_6 – твердое желто-оранжевое вещество:

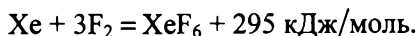
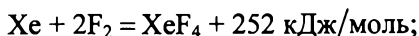
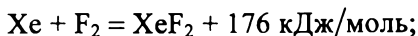


(гексафторплатинат Xe).

Это соединение в воде гидролизуется:

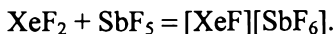


Сейчас известно много соединений криптона и ксенона. Радон в этом отношении изучен меньше из-за его радиоактивности, хотя теоретически он химически более активен, чем Kr и Xe. Все эти соединения получают из фторидов, а фториды – прямым взаимодействием простых веществ. Ксенон в атмосфере фтора при давлении более 35 атм *горит* ярким пламенем с выделением энергии:

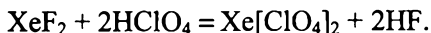
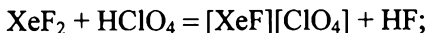


В соединения с благородными газами могут вступать лишь наиболее электроотрицательные элементы типа фтора и кислорода. Прочность связей резко уменьшается с увеличением энергии ионизации. Этим объясняется, почему Kr и Xe могут образовывать химические соединения, а для He, Ne и Ar такие соединения неизвестны. С ростом степени окисления у соединений благородных газов ослабевают основные свойства и усиливаются кислотные.

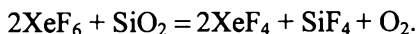
Дифторид ксенона XeF_2 – основное соединение и может образовывать *катионные комплексы*:



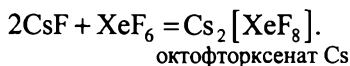
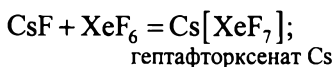
XeF_2 вступает в реакции замещения, образуя *солеподобные* соединения:



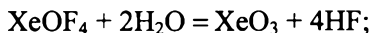
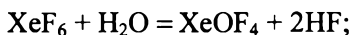
Почти так же ведет себя XeF_4 . XeF_6 проявляет амфотерные свойства. Он реагирует с кислотными оксидами:



При его взаимодействии с кислотными фторидами образуются катионные комплексы типа $[\text{XeF}_5]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$. С более основными фторидами образуются *анионные комплексы*:



Оксофторид ксенона (VI) XeOF_4 также имеет амфотерные признаки. Он может образовывать катионные $[\text{XeOF}_3][\text{SbF}_6]$ и анионные $[\text{NO}][\text{XeOF}_5]$ комплексы. Получен *триоксид* ксенона XeO_3 , он проявляет кислотные свойства. При взаимодействии с щелочами образует соли – *оксоксенаты* типа $\text{Cs}[\text{XeO}_4]$. XeO_3 образуется при гидролизе XeF_6 , XeOF_4 и XeF_4 :



Известны производные Xe(VIII): *тетраоксид* XeO_4 и *оксофторид* XeO_3F_2 – кислотные соединения. XeO_4 получают действием безводной H_2SO_4 на *гексаоксоксенат* (VIII) бария:



Соединения ксенона – сильные окислители, они способны перевести в высшую степень окисления почти все элементы. С помощью XeF_2 получены AuF_5 , BrF_7 и т. д. Для них характерны реакции диспропорционирования:



Фториды благородных газов используются как фторирующие и окисляющие агенты.

ПРИЛОЖЕНИЕ

П.0. Основные обозначения физико-химических величин

Атомные и молекулярные величины

N – число частиц (молекул, атомов и др.)

$A = N_p + N_n$ – массовое число атома элемента, где N_p и N_n – число протонов и нейтронов соответственно

$m_{\text{мол}}$ – масса молекулы, кг; г

m_3 – масса атома, кг; г

$E_A = -\Delta H$ – энергия сродства атома к электрону, эВ; кДж/моль

n – главное квантовое число; l – орбитальное квантовое число

m_l – магнитное (орбитальное) и m_s – магнитное спиновое квантовые числа соответственно

$A_r(i)$ – относительная атомная масса элемента i

$M_r(i)$ – относительная молекулярная масса вещества i

$M(i)$ – молярная масса вещества i , г/моль

$n(i)$ – количество вещества i , моль

$n_{\text{экв}}(i)$ – количество эквивалентов вещества i , моль

$M_{\text{экв}}(i)$ – молярная масса эквивалентов вещества i , г/моль

$C(i)$ – молярная концентрация вещества i , моль/л; М

$C_{\text{экв}}(i)$ – молярная концентрация эквивалентов вещества i , моль/л; н.

$\text{Э}(i) = \Phi E(i)/Z(i)$ – химический эквивалент вещества i , где ΦE – формульная единица; Z – эквивалентное число вещества

X_i – молярная доля вещества i

$C_m(i)$ – молярная концентрация (моляльность) вещества i , моль/кг; Мн

$C_w(i)$ – массовая доля вещества i ; $C_w \times 100$, %

Термодинамические и электрохимические величины

T – термодинамическая температура, абсолютная температура, К

t – температура по Цельсию, °С

q, Q – количество теплоты, Дж; кДж

W – работа, Дж; кДж

U – внутренняя энергия, Дж; кДж; Дж/моль; кДж/моль

S – энтропия, Дж/(моль · К)

H – энтальпия, Дж; кДж; Дж/моль; кДж/моль

$G = H - TS$ – энергия Гиббса, Дж; кДж; Дж/моль; кДж/моль

$F = U - TS$ – энергия Гельмгольца, Дж; кДж; Дж/моль; кДж/моль

C – теплоемкость вещества, Дж/К

$C_n = C/n(i)$ – молярная теплоемкость, Дж/(моль · К)

C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(моль · К)

C_v – молярная теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(моль · К)

X° – термодинамическая величина X для стандартного состояния (при давлении 1 бар = 10^5 Па)

*Химическая реакция в общем виде
в термодинамических разделах (гл. 7–9)*

$\sum_i \nu_i A_i = 0$, где A_i – химическая формула i -го вещества; ν_i – его стехиометрический коэффициент, положительный для продуктов реакции и отрицательный для исходных веществ

$\Delta_r X$ – в соответствии со стехиометрическим уравнением химической реакции (при глубине протекания реакции $\xi = 1$ моль) изменение термодинамической величины ($X = H, U, G, F, S$), кДж/моль, Дж/моль; для S , Дж/(моль · К)

$\Delta_f H(i), \Delta_c H(i)$ – изменение энтальпии соответственно при образовании, сгорании вещества i в количестве $n(i) = 1$ моль, кДж/моль, Дж/моль

$\Delta_{tr} H, \Delta_{fus} H, \Delta_{mix} S$ – соответственно для полиморфного превращения, плавления и смешения для S , Дж/(моль · К)

μ_i – химический потенциал вещества i , кДж/моль; Дж/моль

a_i – активность вещества i , моль/л; моль/кг; молярная доля

$\gamma_c; \gamma_m; \gamma_x$ – соответственно молярный, моляльный и рациональный коэффициенты активности

f_i – фугитивность вещества i , Па

γ – коэффициент фугитивности

K_p, K_c, K_x – термодинамические константы (эмпирические) равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления (p_i), молярные концентрации (C_i), молярные доли (X_i) соответственно

K° – термодинамическая стандартная константа равновесия

K_f, K_a – константы равновесия, выраженные через равновесные фугитивности (f_i), активности (a_i) соответственно

$K_{d,a}; K_{d,c}$ – константы равновесия диссоциации, выраженные через равновесные активности и концентрации соответственно

$I_m = 1/2 \sum C_{m,i} \cdot Z_i^2$ – моляльная ионная сила, моль/кг

$I_c = 1/2 \sum C_i \cdot Z_i^2$ – молярная ионная сила, моль/л

- \mathcal{E}_T – эбулиоскопическая постоянная, К · кг · моль⁻¹
 K_T – криоскопическая постоянная, К · кг · моль⁻¹
 $\tilde{\mu}_i^j$ – электрохимический потенциал частиц i в фазе j , кДж/моль;
 Дж/моль
 Φ^j – внутренний электрический потенциал фазы j , В
 Ψ^j – внешний электрический потенциал фазы j , В
 χ^j – поверхностный электрический потенциал фазы j , В
 ϕ, ϕ° – электродный потенциал и стандартный электродный потенциал соответственно, В
 $E = \phi_+ - \phi_- = \phi_k - \phi_a$ – электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента, В
 $U_{\text{нр}}$ – напряжение разложения вещества при электролизе, В
 $M_{\text{эх}}(i) = M_{\text{экв}}(i)/F$ – электрохимическая эквивалентная масса вещества i , г/Кл;
 F – постоянная Фарадея, Кл/моль
 α – выход по току, $\times 100 \%$
 η – перенапряжение электродное, В
 σ – удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹ · м⁻¹; См · м⁻¹
 $\lambda(\text{ФЕ}_i) = 10^{-3} \cdot \sigma / C_i$ – молярная электрическая проводимость, м² · Ом⁻¹ · моль⁻¹
 $\lambda(\text{Э}_i) = 10^{-3} \cdot \sigma / C_{\text{экв}}$ – эквивалентная электрическая проводимость, м² · Ом⁻¹ · моль⁻¹
 U_i – абсолютная скорость носителя тока i (иона или электрона), м² · В⁻¹ · с⁻¹
 $\lambda_i = F \cdot U_i$ – подвижность носителя тока i (иона или электрона), м² · Ом⁻¹ · моль⁻¹
 α_i – степень диссоциации вещества i , $\times 100 \%$
 $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$ – водородный показатель
 $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ – гидроксидный показатель
 $[\]$ – равновесная концентрация соответствующего иона, моль/л
 $\text{PR}(A_i^{Z+} B_j^{Z-}) = [A_i^{Z+}]^i [B_j^{Z-}]^j$ – произведение растворимости вещества $A_i B_j$, моль ^{$i+j$} /л ^{$i+j$}
 $[\]$ – равновесные концентрации соответствующих ионов, моль/л

Химические реакции, химическая кинетика

Редокс-реакции; окислительно-восстановительные реакции

$\nu_1 \text{Ox}(1) + \nu_2 \text{Red}(2) \rightleftharpoons \nu'_1 \text{Red}(1) + \nu'_2 \text{Ox}(2)$, где Ox и Red – окисленная (окислитель) и восстановленная (восстановитель) формы соответствующих веществ

Химическая реакция общего вида: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$, где a, b и d, e – соответственно стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции; А, В и D, Е – исходные вещества и продукты реакции
 $r = 1/V \cdot d\xi/dt = -(1/V \cdot a) dn_A/dt = (1/V \cdot d) dn_D/dt$ – скорость гомогенной химической реакции, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ т $^{-1}$; моль \cdot м $^{-3} \cdot$ т $^{-1}$; V – реакционный объем, л; м 3 ; t – время, мин, с;

$\xi = -\Delta n_A/a = \Delta n_D/d$ – химическая переменная (глубина протекания реакции), моль

обозначения величин X – для прямой реакции (X $_+$), для обратной реакции (X $_-$)

r_+, r_- – скорость реакции в прямом и обратном направлениях соответственно

k_+, k_- – константа скорости реакции в прямом и обратном направлениях соответственно

$k_{+,0}, k_{-,0}$ – предэкспоненциальные множители соответственно для прямой и обратной реакций

E_a – энергия активации, Дж/моль; кДж/моль

$E_{a,+}, E_{a,-}$ – энергия активации прямой и обратной реакций, Дж/моль; кДж/моль

\neq – обозначение активированного комплекса (переходного состояния)

z^0 – частотный фактор (фактор соударений)

П.1. Физико-химические константы

Скорость света в вакууме $c = 2,99792 \cdot 10^8$ м \cdot с $^{-1}$

Атомная единица массы (а.е.м) $= m_u = m(^{12}_6\text{C})/12 = 1,66054 \cdot 10^{-27}$ кг

Заряд электрона $e = 1,60218 \cdot 10^{-19}$ Кл

Масса электрона $m_e = 9,10938 \cdot 10^{-31}$ кг $= 5,4858 \cdot 10^{-4}$ а.е.м

Масса протона $m_p = 1,67262 \cdot 10^{-27}$ кг $= 1,0073$ а.е.м

Масса нейтрона $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27}$ кг $= 1,0087$ а.е.м

Постоянная Авогадро $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$

Универсальная газовая постоянная $R = 8,3145$ Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1} = 0,0821$ л \cdot атм \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$

Постоянная Больцмана $k = R/N_A = 1,38065 \cdot 10^{-23}$ Дж \cdot К $^{-1}$

Постоянная Фарадея $F = N_A \cdot e = 96485,34$ Кл \cdot моль $^{-1}$

Постоянная Планка $h = 6,62607 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с

Радиус Бора $a_0 = 0,5292 \cdot 10^{-10}$ м

Постоянная Ридберга $R_\infty = 10,9737 \cdot 10^6$ м $^{-1}$; $R_\infty \cdot h \cdot c = 13,6057$ эВ

Объем моля идеального газа при нормальных условиях (н.у.)

$V_M = 22,4140$ л/моль; $T = 273,15$ К, $p = 101325$ Па $= 1$ атм $= 760$ мм рт. ст.

Стандартные условия: стандартное давление – $p = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$;
 $T = 298,15 \text{ К}$

Электрон-вольт, $1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$

Калория термохимическая ($\text{кал}_{\text{тх}}$), $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$

II.2. Электронные конфигурации элементов в основном состоянии

Атомный номер Z	Символ элемента	Название элемента	Электронная конфигурация
1	H	Водород	$1s^1$
2	He	Гелий	$1s^2$
3	Li	Литий	$1s^2 2s^1$
4	Be	Бериллий	$1s^2 2s^2$
5	B	Бор	$1s^2 2s^2 2p^1$
6	C	Углерод	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	Азот	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	Кислород	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	Фтор	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne	Неон	$1s^2 2s^2 2p^6$
11	Na	Натрий	$[\text{Ne}] 3s^1$
12	Mg	Магний	$[\text{Ne}] 3s^2$
13	Al	Алюминий	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$
14	Si	Кремний	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$
15	P	Фосфор	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$
16	S	Сера	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
17	Cl	Хлор	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$
18	Ar	Аргон	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$
19	K	Калий	$[\text{Ar}] 4s^1$
20	Ca	Кальций	$[\text{Ar}] 4s^2$
21	Sc	Скандий	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$
22	Ti	Титан	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$
23	V	Ванадий	$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$
24	Cr	Хром	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
25	Mn	Марганец	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$

Продолжение табл. П.2

Атомный номер Z	Символ элемента	Название элемента	Электронная конфигурация
26	Fe	Железо	[Ar]3d ⁶ 4s ²
27	Co	Кобальт	[Ar]3d ⁷ 4s ²
28	Ni	Никель	[Ar]3d ⁸ 4s ²
29	Cu	Медь	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
30	Zn	Цинк	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
31	Ga	Галлий	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
32	Ge	Германий	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
33	As	Мышьяк	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
34	Se	Селен	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
35	Br	Бром	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
36	Kr	Криптон	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
37	Rb	Рубидий	[Kr]5s ¹
38	Sr	Стронций	[Kr]5s ²
39	Y	Иттрий	[Kr]4d ¹ 5s ²
40	Zr	Цирконий	[Kr]4d ² 5s ²
41	Nb	Ниобий	[Kr]4d ⁴ 5s ¹
42	Mo	Молибден	[Kr]4d ⁵ 5s ¹
43	Tc	Технеций	[Kr]4d ⁵ 5s ²
44	Ru	Рутений	[Kr]4d ⁷ 5s ¹
45	Rh	Родий	[Kr]4d ⁸ 5s ¹
46	Pd	Палладий	[Kr]4d ¹⁰
47	Ag	Серебро	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
48	Cd	Кадмий	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²
49	In	Индий	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
50	Sn	Олово	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
51	Sb	Сурьма	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
52	Te	Теллур	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
53	I	Йод	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
54	Xe	Ксенон	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
55	Cs	Цезий	[Xe]6s ¹
56	Ba	Барий	[Xe]6s ²

Продолжение табл. П.2

Атомный номер Z	Символ элемента	Название элемента	Электронная конфигурация
ЛАНТАНОИДЫ			
57	La	Лантан	[Xe] 5d ¹ 6s ²
58	Ce	Церий	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
59	Pr	Празеодим	[Xe] 4f ³ 6s ²
60	Nd	Неодим	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
61	Pm	Прометий	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
62	Sm	Самарий	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
63	Eu	Европий	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
64	Gd	Гадолиний	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
65	Tb	Тербий	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
66	Dy	Диспрозий	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
67	Ho	Гольмий	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
68	Er	Эрбий	[Xe] 4f ¹² 6s ²
69	Tm	Тулий	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
70	Yb	Иттербий	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
71	Lu	Лютеций	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
72	Hf	Гафний	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
73	Ta	Тантал	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
74	W	Вольфрам	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
75	Re	Рений	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
76	Os	Осмий	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
77	Ir	Иридий	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
78	Pt	Платина	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
79	Au	Золото	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
80	Hg	Ртуть	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
81	Tl	Таллий	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹
82	Pb	Свинец	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
83	Bi	Висмут	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
84	Po	Полоний	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
85	At	Астат	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵
86	Rn	Радон	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
87	Fr	Франций	[Rn] 7s ¹
88	Ra	Радий	[Rn] 7s ²

Окончание табл. П.2

Атомный номер Z	Символ элемента	Название элемента	Электронная конфигурация
АКТИНОИДЫ			
89	Ac	Актиний	[Rn] $6d^1 7s^2$
90	Th	Торий	[Rn] $6d^2 7s^2$
91	Pa	Протактиний	[Rn] $5f^2 6d^1 7s^2$
92	U	Уран	[Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$
93	Np	Нептуний	[Rn] $5f^4 6d^1 7s^2$
94	Pu	Плутоний	[Rn] $5f^6 7s^2$
95	Am	Америций	[Rn] $5f^7 7s^2$
96	Cm	Кюрий	[Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$
97	Bk	Берклий	[Rn] $5f^9 7s^2$
98	Cf	Калифорний	[Rn] $5f^{10} 7s^2$
99	Es	Эйнштейний	[Rn] $5f^{11} 7s^2$
100	Fm	Фермий	[Rn] $5f^{12} 7s^2$
101	Md	Менделевий	[Rn] $5f^{13} 7s^2$
102	No	Нобелий	[Rn] $5f^{14} 7s^2$
103	Lr	Лоуренсий	[Rn] $5f^{14} 6d^1 7s^2$
104	Rf	Резерфордий	[Rn] $5f^{14} 6d^2 7s^2$
105	Db	Дубний	[Rn] $5f^{14} 6d^3 7s^2$
106	Sg	Сиборгий	[Rn] $5f^{14} 6d^4 7s^2$
107	Bh	Борий	[Rn] $5f^{14} 6d^5 7s^2$
108	Hs	Хасий	[Rn] $5f^{14} 6d^6 7s^2$
109	Mt	Мейтнерий	[Rn] $5f^{14} 6d^7 7s^2$
110	Dt	Дармштадтий	[Rn] $5f^{14} 6d^8 7s^2$
[X] – обозначение электронной конфигурации предшествующего атома благородного газа X.			

II.3. Атомные массы элементов (A_r) и энергия сродства атомов к электрону ($E_A = -\Delta H$)

Атом- ный но- мер Z	Сим- вол эле- мен- та	Название элемента	Относи- тельная атомная масса, A_r^*	Конфигурация внешней элек- тронной оболоч- ки отрицательно- го иона	Энергия сродства атома к электрону, E_A	
					эВ на 1 атом	(кДж/моль)·10 ⁻²
1	H	Водород	1,00794	1s ² (H ⁻)	0,754	0,728
2	He	Гелий	4,002602	1s ¹ 2s ¹ 2p ¹ (He ⁻)	0,077	0,074
3	Li	Литий	6,941	1s ² 2s ² (Li ⁻)	0,618	0,596
4	Be	Бериллий	9,012182	2s ² 3s(Be ⁻)	-0,19	-0,18
5	B	Бор	10,811	2s ² 2p ² (B ⁻)	0,28	0,27
6	C	Углерод	12,0107	2s ² 2p ³ (C ⁻)	1,263	1,219
7	N	Азот	14,00674	2s ² 2p ⁴ (N ⁻)	-0,27	-0,26
8	O	Кислород	15,9994	2s ² 2p ⁵ (O ⁻)	1,461	1,410
9	F	Фтор	18,9984032	2s ² 2p ⁶ (F ⁻)	3,40	3,28
10	Ne	Неон	20,1797	2p ⁶ 4s ¹ (Ne ⁻)	-	-
11	Na	Натрий	22,989770	3s ² (Na ⁻)	0,548	0,529
12	Mg	Магний	24,3050	(Mg ⁻)	-0,32	-0,31
13	Al	Алюминий	26,981538	3p ² (Al ⁻)	0,33	0,32
14	Si	Кремний	28,0855	3p ³ (Si ⁻)	1,394	1,345
15	P	Фосфор	30,973761	3p ⁴ (P ⁻)	0,77	0,74
16	S	Сера	32,066	3p ⁵ (S ⁻)	2,077	2,004
17	Cl	Хлор	35,4527	3p ⁶ (Cl ⁻)	3,62	3,49
18	Ar	Аргон	39,948	-	-	-
19	K	Калий	39,0983	4s ² (K ⁻)	0,502	0,484
20	Ca	Кальций	40,078	3d ¹ 4s ² (Ca ⁻)	-1,6	-1,5
21	Sc	Скандий	44,955910	3d ² 4s ² (Sc ⁻)	-0,4	-0,39
22	Ti	Титан	47,867	3d ³ 4s ² (Ti ⁻)	0,08	0,08
23	V	Ванадий	50,9415	3d ⁴ 4s ² (V ⁻)	0,53	0,51
24	Cr	Хром	51,9961	3d ⁵ 4s ² (Cr ⁻)	0,67	0,65
25	Mn	Марганец	54,938049	3d ⁶ 4s ² (Mn ⁻)	-1,2	-1,16
26	Fe	Железо	55,845	3d ⁷ 4s ² (Fe ⁻)	0,15	0,14
27	Co	Кобальт	58,933200	3d ⁸ 4s ² (Co ⁻)	0,66	0,64
28	Ni	Никель	58,6934	3d ⁹ 4s ² (Ni ⁻)	1,16	1,12

Продолжение табл. П.3

Атом- ный но- мер Z	Сим- вол эле- мен- та	Название элемента	Относи- тельная атомная масса, A_r^*	Конфигурация внешней элек- тронной оболоч- ки отрицательно- го иона	Энергия сродства атома к электрону, E_A	
					эВ на 1 атом	(кДж/моль)·10 ⁻²
29	Cu	Медь	63,546	$3d^{10}4s^2(\text{Cu}^-)$	1,23	1,19
30	Zn	Цинк	65,39	—	—	—
31	Ga	Галлий	69,723	$4p^2(\text{Ga}^-)$	0,3	0,29
32	Ge	Германий	72,61	$4p^3(\text{Ge}^-)$	1,23	1,19
33	As	Мышьяк	74,92160	$4p^4(\text{As}^-)$	0,80	0,77
34	Se	Селен	78,96	$4p^5(\text{Se}^-)$	2,021	1,950
35	Br	Бром	79,904	$4p^6(\text{Br}^-)$	3,37	3,25
36	Kr	Криптон	83,80	—	—	—
37	Rb	Рубидий	85,4678	$5s^2(\text{Rb}^-)$	0,4859	0,4688
38	Sr	Стронций	87,62	$4d^1 5s^2(\text{Sr}^-)$	-0,5	-0,5
39	Y	Иттрий	88,90585	$4d^1 5s^2 5p^1(\text{Y}^-)$	0,31	0,30
40	Zr	Цирконий	91,224	$4d^3 5s^2(\text{Zr}^-)$	0,43	0,41
41	Nb	Ниобий	92,90638	$4d^4 5s^2(\text{Nb}^-)$	0,89	0,86
42	Mo	Молибден	95,94	$4d^5 5s^2(\text{Mo}^-)$	0,75	0,72
43	Tc	Технеций	97,9072	$4d^6 5s^2(\text{Tc}^-)$	0,6	0,6
44	Ru	Рутений	101,07	$4d^7 5s^2(\text{Ru}^-)$	1,1	1,06
45	Rh	Родий	102,90550	$4d^8 5s^2(\text{Rh}^-)$	1,14	1,10
46	Pd	Палладий	106,42	$4d^9 5s^2(\text{Pd}^-)$	0,56	0,54
47	Ag	Серебро	107,8682	$4d^{10} 5s^2(\text{Ag}^-)$	1,30	1,25
48	Cd	Кадмий	112,411	—	—	—
49	In	Индий	114,818	$5p^2(\text{In}^-)$	0,3	0,29
50	Sn	Олово	118,710	$5p^3(\text{Sn}^-)$	1,11	1,07
51	Sb	Сурьма	121,760	$5p^4(\text{Sb}^-)$	1,1	1,06
52	Te	Теллур	127,60	$5p^5(\text{Te}^-)$	1,971	1,902
53	I	Иод	126,9045	$5p^6(\text{I}^-)$	3,059	2,952
54	Xe	Ксенон	131,29	—	—	—
55	Cs	Цезий	132,90545	$6s^2(\text{Cs}^-)$	0,4716	0,4550
56	Ba	Барий	137,327	$5d^1 6s^2(\text{Ba}^-)$	—	—
57	La	Лантан	138,9055	$5d^2 6s^2(\text{La}^-)$	0,5	0,48

Продолжение табл. П.3

Атом- ный но- мер Z	Сим- вол эле- мен- та	Название элемента	Относи- тельная атомная масса, A_r°	Конфигура- ция внешней электронной оболочки отрицатель- ного иона	Энергия сродства атома к электрону, E_A ,	
					эВ на 1 атом	(кДж/моль) · 10 ⁻²
58	Ce	Церий	140,116	—	—	—
59	Pr	Празеодим	140,90765	—	—	—
60	Nd	Неодим	144,24	—	—	—
61	Pm	Прометий	144,912745	—	—	—
62	Sm	Самарий	150,36	—	—	—
63	Eu	Европий	151,964	—	—	—
64	Gd	Гадолиний	157,25	—	—	—
65	Tb	Тербий	158,92534	—	—	—
66	Dy	Диспрозий	162,50	—	—	—
67	Ho	Гольмий	164,93032	—	—	—
68	Er	Эрбий	167,26	—	—	—
69	Tm	Тулий	168,93421	—	—	—
70	Yb	Иттербий	173,04	—	—	—
71	Lu	Лютеций	174,967	—	—	—
72	Hf	Гафний	178,49	$5d^3 6s^2(\text{Hf}^-)$	—	—
73	Ta	Тантал	180,9479	$5d^4 6s^2(\text{Ta}^-)$	0,32	0,31
74	W	Вольфрам	183,84	$5d^5 6s^2(\text{W}^-)$	0,82	0,79
75	Re	Рений	186,207	$5d^6 6s^2(\text{Re}^-)$	0,15	0,14
76	Os	Осмий	190,23	$5d^7 6s^2(\text{Os}^-)$	1,4	1,35
77	Ir	Иридий	192,217	$5d^8 6s^2(\text{Ir}^-)$	1,57	1,52
78	Pt	Платина	195,078	$5d^9 6s^2(\text{Pt}^-)$	2,13	2,06
79	Au	Золото	196,96655	$5d^{10} 6s^2(\text{Au}^-)$	2,3086	2,2275
80	Hg	Ртуть	200,59	—	—	—
81	Tl	Таллий	204,3833	$6p^2(\text{Tl}^-)$	0,3	0,29
82	Pb	Свинец	207,2	$6p^3(\text{Pb}^-)$	0,37	0,36
83	Bi	Висмут	208,98038	$6p^4(\text{Bi}^-)$	0,95	0,92
84	Po	Полоний	208,982415	$6p^5(\text{Po}^-)$	1,9	1,8
85	At	Астат	209,987131	$6p^6(\text{At}^-)$	2,9	2,8
86	Rn	Радон	222,017570	—	—	—

Окончание табл. П.3

Атом- ный но- мер Z	Сим- вол эле- мен- та	Название элемента	Относи- тельная атомная масса, A_r^*	Конфигура- ция внешней электронной оболочки отрицатель- ного иона	Энергия сродства атома к электрону, E_A ,	
					эВ на 1 атом	(кДж/моль)·10 ⁻²
87	Fr	Франций	223,019731	—	—	—
88	Ra	Радий	226,025402	—	—	—
89	Ac	Актиний	227,027747	—	—	—
90	Th	Торий	232,0381	—	—	—
91	Pa	Протактиний	231,03588	—	—	—
92	U	Уран	238,0289	—	—	—
93	Np	Нептуний	237,048166	—	—	—
94	Pu	Плутоний	244,064197	—	—	—
95	Am	Америций	243,061372	—	—	—
96	Cm	Кюрий	247,0703	—	—	—
97	Bk	Берклий	247,070298	—	—	—
98	Cf	Калифорний	251,079579	—	—	—
99	Es	Эйнштейний	252,08297	—	—	—
100	Fm	Фермий	257,095096	—	—	—
101	Md	Менделевий	258,098427	—	—	—
102	No	Нобелий	259,1011	—	—	—
103	Lr	Лоуренсий	262,1098			
104	Rf	Резерфордий	261,1089			
105	Db	Дубний	262,1144			
106	Sg	Сиборгий	263,1186			
107	Bh	Борий	262,1231			
108	Hs	Хасий	265,1306			
109	Mt	Мейтнерий	266,1378			
110	Dt	Дармштадтий	269,271			
111			272			
112			277			

* Значения приведены с учетом данных *Phys. Rev.*, vol. 66, № 1 (2002); *Phys. Let B.*, vol. 592, № 1–4 (2004).

**II.4. Энергия ионизации (I_1), электроотрицательность (χ)
и ковалентный радиус (r) атомов элементов**

Номер элемен- та Z	Эле- мент	Энергия ионизации		Электроотрицательность χ		Ковалент- ный радиус, $r \cdot 10^{10}$ м
		$I_1 \cdot 10^{-2}$, кДж/моль	I_1 , эВ на 1 атом	По По- линг	Практическая шкала	
1	H	13,12	13,60	2,15	2,7	0,371
2	He	23,72	24,58	—	—	—
3	Li	5,20	5,39	0,97	0,75	1,337
4	Be	8,99	9,32	1,57	2,08	0,96
5	B	8,01	8,30	2,01	3,66	0,82
6	C	10,87	11,26	2,55	5,19	0,771
7	N	14,03	14,54	3,04	6,67	0,75
8	O	13,14	13,62	3,44	8,11	0,74
9	F	16,81	17,42	3,98	9,915	0,706
10	Ne	20,80	21,56	—	—	—
11	Na	4,96	5,14	0,93	0,65	1,539
12	Mg	7,38	7,64	1,31	1,54	1,30
13	Al	5,77	5,98	1,61	2,40	1,248
14	Si	7,86	8,15	1,90	3,41	1,173
15	P	10,18	10,55	2,19	4,55	1,10
16	S	9,99	10,36	2,58	5,77	1,04
17	Cl	12,55	13,01	3,16	7,04	0,994
18	Ar	15,20	15,76	—	—	—
19	K	4,19	4,34	0,82	0,51	1,953
20	Ca	5,90	6,11	1,00	1,15	1,74
21	Sc	6,31	6,54	1,36	1,49	1,34
22	Ti	6,58	6,82	1,54	1,57	1,27
23	V	6,50	6,74	1,63	1,65	1,21
24	Cr	6,53	6,76	1,66	1,72	1,16
25	Mn	7,17	7,43	1,55	1,71	1,17
26	Fe	7,62	7,90	1,83	1,72	1,16
27	Co	7,58	7,86	1,88	1,83	1,09
28	Ni	7,37	7,63	1,91	1,92	1,04

Продолжение табл. П.4

Номер элемен- та Z	Эле- мент	Энергия ионизации		Электроотрицательность χ		Ковалент- ный радиус, $r \cdot 10^{10}$ м
		$I_1 \cdot 10^{-2}$, кДж/моль	I_1 , эВ на 1 атом	По По- лингу	Практическая шкала	
29	Cu	7,45	7,72	1,90	2,30	0,87
30	Zn	9,06	9,39	1,65	1,87	1,07
31	Ga	5,79	6,00	1,81	2,38	1,26
32	Ge	7,60	7,88	2,01	3,24	1,223
33	As	9,47	9,81	2,18	4,20	1,19
34	Se	9,41	9,75	2,55	5,13	1,17
35	Br	11,42	11,84	2,96	6,13	1,141
36	Kr	13,50	14,00	—	—	—
37	Rb	4,03	4,18	0,82	0,48	2,087
38	Sr	5,49	5,69	0,95	1,05	1,91
39	Y	6,15	6,38	1,22	1,31	1,52
40	Zr	6,60	6,84	1,33	1,40	1,43
41	Nb	6,64	6,88		1,43	1,40
42	Mo	6,85	7,10	2,16	1,46	1,37
43	Tc	7,02	7,28		1,56	1,28
44	Ru	7,10	7,36		1,65	1,21
45	Rh	7,20	7,46	2,28	1,69	1,18
46	Pd	8,04	8,33	2,20	1,80	1,11
47	Ag	7,31	7,574	1,93	1,79	1,12
48	Cd	8,67	8,99	1,69	1,56	1,28
49	In	5,58	5,79	1,78	2,00	1,497
50	Sn	7,08	7,34	1,96	2,83	1,412
51	Sb	8,34	8,64	2,05	3,62	1,38
52	Te	8,69	9,01		4,38	1,37
53	I	10,09	10,45	2,66	5,25	1,333
54	Xe	11,70	12,13	—	—	—
55	Cs	3,76	3,89	0,79	0,43	2,323
56	Ba	5,03	5,21	0,89	1,01	1,98
57	La	5,38	5,58	1,10	1,17	1,71

Окончание табл. П.4

Номер элемен- та Z	Эле- мент	Энергия ионизации		Электроотрицательность χ		Ковалент- ный радиус, $r \cdot 10^{10}$ м
		$I_1 \cdot 10^{-2}$, кДж/моль	I_1 , эВ на 1 атом	По По- лингу	Практическая шкала	
58	Ce	5,35	5,54	1,12	1,19	1,68
59	Pr	5,27	5,46	1,13	1,20	1,66
60	Nd	5,33	5,52	1,14	1,22	1,64
61	Pm	5,36	5,55		1,23	1,63
62	Sm	5,44	5,64	1,17	1,24	1,61
63	Eu	5,41	5,67		1,23	1,62
64	Gd	5,93	6,15	1,20	1,26	1,58
65	Tb	5,65	5,86		1,28	1,56
66	Dy	5,73	5,94	1,22	1,30	1,54
67	Ho	5,81	6,02	1,23	1,31	1,53
68	Er	5,90	6,11	1,24	1,32	1,51
69	Tm	5,96	6,18	1,25	1,33	1,50
70	Yb	6,03	6,25		1,34	1,49
71	Lu	5,23	5,42	1,27	1,36	1,47
72	Hf	7,24	7,5		1,41	1,42
73	Ta	7,61	7,89		1,44	1,39
74	W	7,70	7,98	2,36	1,45	1,38
75	Re	7,60	7,88		1,46	1,37
76	Os	8,42	8,73		1,46	1,37
77	Ir	8,73	9,05	2,20	1,46	1,37
78	Pt	8,65	8,96	2,28	1,49	1,37
79	Au	8,90	9,23	2,54	1,50	1,33
80	Hg	10,07	10,44	2,00	1,51	1,32
81	Tl	5,89	6,11	2,04	1,91	1,57
82	Pb	7,16	7,42	2,33	2,60	1,55
83	Bi	11,82	12,25	2,02	3,29	1,52
84	Po	8,12	8,42		4,03	1,49
85	At	8,7	9,0		4,67	1,50
86	Rn	10,37	10,75			

**П.5. Термодинамические свойства веществ
и ионов (в водных растворах) при 298,15 К**

Вещество (состояние)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$ кДж/моль	$C_{p, 298}^\circ$ Дж/(моль·К)
Простые вещества				
Ag (кр)	0	42,55	0	25,44
Al (кр)	0	28,33	0	24,35
As (серый)	0	35,61	0	24,74
Au (кр)	0	47,40	0	25,36
B (кр)	0	5,86	0	11,09
Ba (α)	0	60,67	0	28,28
Be (кр)	0	9,54	0	16,44
Br (г)	111,88	174,90	82,44	20,79
Br ₂ (г)	30,91	245,37	3,14	36,07
Br ₂ (ж)	0	152,21	0	75,69
C (алмаз)	1,83	2,37	2,83	6,11
C (графит)	0	5,74	0	8,54
Ca (кр)	0	41,42	0	26,36
Cd (кр)	0	51,76	0	25,94
Cl (г)	121,34	165,08	105,35	21,84
Cl ₂ (г)	0	222,98	0	33,93
Co (кр)	0	30,04	0	24,81
Cr (кр)	0	23,64	0	23,35
Cs (кр)	0	84,35	0	31,38
Cu (кр)	0	33,14	0	24,43
F (г)	79,38	158,64	62,30	22,75
F ₂ (г)	0	202,67	0	31,30
Fe (кр)	0	27,15	0	24,98
Ge (кр)	0	31,09	0	23,35
H (г)	217,98	114,60	203,28	20,79
H ₂ (г)	0	130,52	0	28,83
Hg (ж)	0	75,90	0	27,99
I (г)	106,76	180,67	70,21	20,79
I ₂ (г)	62,43	260,60	19,39	36,90
I ₂ (кр)	0	116,14	0	54,44

Продолжение табл. П.5

Вещество (состояние)	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_{p, 298}^\circ$, Дж/(моль·К)
In (кр)	0	57,82	0	26,74
K (кр)	0	64,18	0	29,58
La (кр)	0	56,90	0	27,82
Li (кр)	0	28,24	0	24,73
Mg (кр)	0	32,68	0	24,89
Mn (кр)	0	32,01	0	26,28
Mo (кр)	0	28,62	0	24,06
N ₂ (г)	0	191,50	0	29,12
Na (кр)	0	51,21	0	28,24
Ni (кр)	0	29,87	0	26,07
O (г)	249,17	160,95	231,75	21,91
O ₂ (г)	0	205,04	0	29,37
P (бел.)	0	41,09	0	23,82
P (красн.)	-17,45	22,80	-12,00	21,39
Pb (кр)	0	64,81	0	26,82
Pt (кр)	0	41,55	0	25,86
S(монокл.)	0,38	32,55	0,19	23,64
S (ромб.)	0	31,92	0	22,68
Sb (кр)	0	45,69	0	25,23
Se (кр)	0	42,44	0	25,36
Si (кр)	0	18,33	0	19,99
Sn (кр)	0	51,55	0	26,99
Sr (кр)	0	55,69	0	26,36
Te (кр)	0	49,50	0	25,71
Tl (кр)	0	64,18	0	26,32
W (кр)	0	32,64	0	24,27
Zn (кр)	0	41,63	0	25,44
Zr (кр)	0	38,99	0	25,44
Неорганические соединения				
AgBr (кр)	-100,42	107,11	-97,02	52,30
AgCl (кр)	-126,78	96,23	-109,54	50,79
Ag ₂ O (кр)	-30,54	121,75	-10,90	65,86
AlBr ₃ (кр)	-513,38	180,25	-490,60	100,50

Продолжение табл. П.5

Вещество (состояние)	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_{p, 298}^\circ$, Дж/(моль·К)
AlCl ₃ (кр)	-704,17	109,29	-628,58	91,00
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1675,69	50,92	-1582,27	79,04
BCl ₃ (г)	-402,96	290,08	-387,98	62,23
BF ₃ (г)	-1136,58	254,01	-1119,93	50,46
B ₂ O ₃ (кр)	-1270,43	53,83	-1191,29	62,76
CO (г)	-110,53	197,55	-137,15	29,14
CO ₂ (г)	-393,51	213,66	-394,37	37,11
COCl ₂ (г)	-219,50	283,64	-205,31	57,76
CaCO ₃ (кр)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47
CaCl ₂ (кр)	-795,92	108,37	-749,34	72,59
CaO (кр)	-635,09	38,07	-603,46	42,05
Cr ₂ O ₃ (кр)	-1140,56	81,17	-1058,97	104,52
Cu(NO ₃) ₂ (кр)	-310	192	-117	
CuO (кр)	-162,00	42,63	-134,26	42,30
FeCO ₃ (кр)	-738,15	95,40	-665,09	83,26
FeO (кр)	-264,85	60,75	-244,30	49,92
FeS ₂ (кр)	-177,40	52,93	-166,05	62,17
Fe ₂ O ₃ (кр)	-822,16	87,45	-740,34	103,76
HBr (г)	-36,38	198,58	-53,43	29,14
HCl (г)	-92,31	186,79	-95,30	29,14
HF (г)	-273,30	173,67	-275,41	29,14
HI (г)	36,36	206,48	1,58	29,16
HNO ₃ (г)	-133,91	266,78	-73,78	54,12
HNO ₃ (ж)	-173,00	156,16	-79,90	109,87
H ₂ O (кр)	-291,85	(39,33)	-234	-
H ₂ O (ж)	-285,83	69,95	-237,23	75,30
H ₂ O (г)	-241,81	188,72	-228,61	33,61
H ₂ O ₂ (ж)	-187,86	109,60	-120,52	89,33
H ₂ S (г)	-20,60	205,70	-33,50	33,44
H ₂ SO ₄ (ж)	-813,99	156,90	-690,14	138,91
H ₃ PO ₄ (кр)	-1279,05	110,50	-1119,20	106,06
InCl (кр)	-186	95	-164	48

Продолжение табл. П.5

Вещество (состояние)	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_{p, 298}^\circ$, Дж/(моль·К)
InCl ₃ (кр)	-617	138	-541	
In ₂ O ₃ (кр)	-925,92	107,95	-831,98	92,05
KBr (кр)	-393,80	95,94	-380,60	52,30
KCl (кр)	-436,68	82,55	-408,93	51,49
KMnO ₄ (кр)	-828,89	171,54	-729,14	117,57
KOH (кр)	-424,72	79,28	-379,22	65,60
K ₂ CO ₃ (кр)	-1150,18	155,52	-1064,87	114,44
K ₂ Cr ₂ O ₇ (кр)	-2067,27	291,21	-1887,85	219,70
LiCl (кр)	-408,27	59,30	-384,30	48,39
LiOH (кр)	-484,67	42,78	-439,00	49,58
Li ₂ CO ₃ (кр)	-1216,00	90,16	-1132,67	96,20
MgCl ₂ (кр)	-644,80	89,54	-595,30	71,25
MgCO ₃ (кр)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11
MgO (кр)	-601,49	27,07	-569,27	37,20
MnCO ₃ (кр)	-881,66	109,54	-811,40	81,50
MnO (кр)	-385,10	61,50	-363,34	44,10
MnO ₂ (кр)	-521,49	53,14	-466,68	54,02
NH ₃ (г)	-45,94	192,66	-16,48	35,16
NH ₄ Cl (кр)	-314,22	95,81	-203,22	84,10
NH ₄ NO ₃ (кр)	-365,43	151,04	-183,93	151,04
NO (г)	91,26	210,64	87,58	29,58
NO ₂ (г)	34,19	240,06	52,29	36,66
N ₂ O (г)	82,01	219,83	104,12	38,62
N ₂ O ₄ (г)	11,11	304,35	99,68	79,16
N ₂ O ₅ (г)	13,30	355,65	117,14	95,28
NaBr (кр)	-361,41	86,82	-349,34	51,90
NaCl (кр)	-411,12	72,13	-384,13	50,81
Na ₂ CO ₃ (кр)	-1130,80	138,80	-1048,20	70,63
NaOH (кр)	-426,35	64,43	-380,29	59,66
Na ₂ O (кр)	-417,98	75,06	-379,26	68,89
NiO (кр)	-239,74	37,99	-211,60	44,31
PCl ₃ (г)	-287,02	311,71	-267,98	71,84

Окончание табл. П.5

Вещество (состояние)	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_{p, 298}^\circ$, Дж/(моль·К)
PCl ₅ (г)	-374,89	364,47	-305,10	112,97
PbCO ₃ (кр)	-699,56	130,96	-625,87	87,45
PbCl ₂ (кр)	-359,82	135,98	-314,56	76,99
PbO (красн.)	-219,28	66,11	-189,10	45,81
PbO ₂ (кр)	-276,56	71,92	-217,56	64,77
SO ₂ (г)	-296,90	248,07	-300,21	39,87
SO ₃ (г)	-395,85	256,69	-371,17	50,09
SiCl ₄ (г)	-657,52	330,95	-617,62	90,37
SiH ₄ (г)	34,73	204,56	57,18	42,89
SiO ₂ (кварц-α)	-910,94	41,84	-856,67	44,43
SiO ₂ (стекло)	-903,49	46,86	-850,71	44,35
SnO (кр)	-285,98	56,48	-256,88	44,35
SnO ₂ (кр)	-580,74	52,30	-519,83	52,59
TiCl ₄ (г)	-763,16	354,80	-726,85	95,45
TiO ₂ (рутил)	-944,75	50,33	-889,49	55,04
TlCl (кр)	-204,18	111,29	-184,98	52,70
TlCl ₃ (кр)	-315	325	-293	
WO ₃ (кр)	-842,91	75,90	-764,11	72,79
ZnCO ₃ (кр)	-812,53	80,33	-730,66	80,08
ZnO (кр)	-348,11	43,51	-318,10	40,25
Органические соединения				
CH ₄ (г) метан	-74,85	186,27	-50,85	35,71
C ₂ H ₂ (г) ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93
C ₂ H ₄ (г) этилен	52,30	219,45	68,14	43,56
C ₂ H ₆ (г) этан	-84,67	229,49	-32,93	52,64
C ₃ H ₆ (г) пропен	20,41	266,94	62,70	63,89
C ₃ H ₈ (г) пропан	-103,85	269,91	-23,53	73,51
C ₄ H ₁₀ (г) бутан	-126,15	310,12	-17,19	97,45
C ₆ H ₆ (ж) бензол	49,03	173,26	124,38	135,14
C ₆ H ₆ (г) бензол	82,93	269,20	129,68	81,67
C ₆ H ₁₂ (ж) циклогексан	-156,23	204,35	26,60	156,48
C ₆ H ₁₂ (г) циклогексан	-123,14	298,24	31,70	106,27

Ионы в водных растворах

Ион	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
Ag ⁺	105,75	73,39	77,10
Al ³⁺	-529,69	-301,25	-489,80
Ba ²⁺	-524,05	8,79	-547,50
Br ⁻	-121,50	82,84	-104,04
Ca ²⁺	-542,66	-55,23	-552,70
Cd ²⁺	-75,31	-70,92	-77,65
Cl ⁻	-167,07	56,74	-131,29
Co ²⁺	-56,61	-110,46	-53,64
Co ³⁺	94,14	-285,01	129,70
Cr ³⁺	-235,98	-215,48	-223,06
CrO ₄ ²⁻	-875,42	46,02	-720,91
Cr ₂ O ₇ ²⁻	-1490,93	270,39	-1295,62
Cu ²⁺	66,94	-92,72	65,56
F ⁻	-333,84	-14,02	-279,99
Fe ²⁺	-87,86	-113,39	-84,88
Fe ³⁺	-47,70	-293,30	-10,53
H ⁺	0	0	0
S ²⁻	32,64	-14,52	85,40
SO ₃ ²⁻	-638,27	-38,28	-486,73
SO ₄ ²⁻	-909,26	18,20	-743,99
Sr ²⁺	-545,51	-26,36	-560,97
I ⁻	-56,90	106,69	-51,94
K ⁺	-252,17	101,04	-282,62
Mg ²⁺	-461,75	-119,66	-455,24
Mn ²⁺	-220,50	-66,94	-229,91
MnO ₄ ⁻	-533,04	196,23	-440,28
Na ⁺	-240,30	58,41	-261,90
NH ₄ ⁺	-132,80	112,84	-79,52
NO ₃ ⁻	-207,38	146,94	-111,49
Ni ²⁺	-53,14	-126,05	-45,56
OH ⁻	-230,02	-10,71	-157,35
Zn ²⁺	-153,64	-110,62	-147,16

**Теплоты (энтальпии) сгорания, $\Delta_c H_{298}^\circ$, кДж/моль
(продукты сгорания: $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{SO}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$)**

Вещество	$-\Delta_c H_{298}^\circ$, кДж/моль	Вещество	$-\Delta_c H_{298}^\circ$, кДж/моль
$\text{CH}_4(\text{г})$ метан	890,31	$\text{CO}(\text{г})$ оксид углерода	282,92
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$ ацетилен	1299,63	$\text{CH}_2\text{O}(\text{г})$ формальдегид	561,07
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$ этилен	1410,97	$\text{CH}_4\text{O}(\text{ж})$ метанол	726,60
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$ этан	1559,88	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{г})$ ацетальдегид	1193,07
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})$ бутан	2877,13	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{ж})$ этанол	1370,68
$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{г})$ пентан	3536,15	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3(\text{ж})$ глицерин	1661,05
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{г})$ бензол	3301,51	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}(\text{ж})$ бутанол	2671,90
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$ бензол	3267,58	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}(\text{кр})$ фенол	3063,52
$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$ сероводород	578,98	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}(\text{ж})$ нитрометан	708,77
$\text{CS}_2(\text{ж})$ сероуглерод	1075,29	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{ж})$ анилин	3396,2

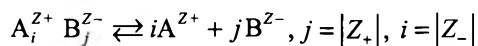
**П.6. Константы диссоциации (K_d , c) слабых электролитов
в водном растворе при 298,15 К**

Вещество	K_d, c , моль/л
AgOH	$9,77 \cdot 10^{-3}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_1 = 7,41 \cdot 10^{-9}$; $K_2 = 2,14 \cdot 10^{-9}$
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$K_1 = 3,16 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5,01 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$K_1 = 8,13 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 4,17 \cdot 10^{-7}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$K_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 7,94 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_1 = 6,61 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 2,19 \cdot 10^{-7}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_1 = 4,79 \cdot 10^{-11}$; $K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$K_1 = 1,05 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 3,24 \cdot 10^{-11}$
NH_4OH	$K = 6,3 \cdot 10^{-5}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 = 5,01 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 1,41 \cdot 10^{-8}$
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$K_1 = 3,47 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 1,26 \cdot 10^{-12}$
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$K_1 = 1,66 \cdot 10^{-13}$; $K_2 = 2,14 \cdot 10^{-14}$
$\text{Ti}(\text{OH})_4$	$K_1 = 1,02 \cdot 10^{-11}$; $K_2 = 3,09 \cdot 10^{-13}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_1 = 1,32 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 4,90 \cdot 10^{-7}$
H_2O	$K = 1,82 \cdot 10^{-16}$

Окончание табл. П.6

Вещество	$K_{д, с}$, моль/л
H_3AsO_4	$K_1 = 5,98 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 1,05 \cdot 10^{-7}$; $K_3 = 3,9 \cdot 10^{-12}$
H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
$HOBr$	$K = 2,06 \cdot 10^{-9}$
HCN	$K = 7,9 \cdot 10^{-10}$
$HCOOH$	$K = 1,78 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	$K = 1,754 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$
$H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$
$HOCl$	$K = 5,01 \cdot 10^{-8}$
HF	$K = 6,61 \cdot 10^{-4}$
HNO_2	$K = 5,13 \cdot 10^{-4}$
H_2O_2	$K_1 = 2,63 \cdot 10^{-12}$; $K_2 = 1 \cdot 10^{-25}$
H_3PO_4	$K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
H_2S	$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$
H_2SO_3	$K_1 = 1,58 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$

**П.7. Произведения растворимости (ПР) веществ
в воде при 298,15 К**



$$\text{ПР} = [A^{Z+}]^i \cdot [B^{Z-}]^j = f(T), \text{ моль}^{i+j} / \text{л}^{i+j};$$

[] – равновесная концентрация иона

Вещество (электролит)	ПР	Вещество (электролит)	ПР
$AgBr$	$5 \cdot 10^{-13}$	CdS	$6,5 \cdot 10^{-28}$
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CoC_2O_4	$6,3 \cdot 10^{-8}$
$AgCN$	$7,0 \cdot 10^{-15}$	$Co(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
Ag_2CO_3	$8,7 \cdot 10^{-12}$	CoS	$1,8 \cdot 10^{-20}$
Ag_2CrO_4	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$Cr(OH)_3$	$1,1 \cdot 10^{-30}$
Ag_2S	$7,2 \cdot 10^{-50}$	$CuBr$	$6,6 \cdot 10^{-9}$
Ag_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$CuCl$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$Cu(OH)_2$	$5,6 \cdot 10^{-20}$

Окончание табл. П.7

Вещество (электролит)	ПР	Вещество (электролит)	ПР
Al(OH) ₃	$5,7 \cdot 10^{-32}$	CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$
BaCO ₃	$4,1 \cdot 10^{-9}$	FeCO ₃	$2,9 \cdot 10^{-11}$
BaSO ₄	$1,8 \cdot 10^{-10}$	FePO ₄	$1,1 \cdot 10^{-26}$
Bi(OH) ₃	$3,0 \cdot 10^{-36}$	Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$
CaCO ₃	$4,4 \cdot 10^{-9}$	FeS	$3,4 \cdot 10^{-17}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	MgCO ₃	$7,9 \cdot 10^{-6}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Mg(OH) ₂	$6,8 \cdot 10^{-12}$
Ca(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-6}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$3,9 \cdot 10^{-26}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-25}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
CaSO ₃	$3,2 \cdot 10^{-7}$	PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$3,7 \cdot 10^{-5}$	PbSO ₄	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Cd(OH) ₂	$4,3 \cdot 10^{-15}$	Zn(OH) ₂	$3,0 \cdot 10^{-16}$

П.8. Константы нестойкости (K_n) комплексных ионов (ML_n) в водном растворе при 298,15 К

$(ML_n) \rightleftharpoons M + nL$, $K_n = [M] \cdot [L]^n / [ML_n]$, где: М – комплексообразователь, L – лиганд и n – координационное число

ML_n	K_n	ML_n	K_n
$[AgBr_2]^-$	$4,57 \cdot 10^{-8}$	$[CuCl_2]^-$	$2,88 \cdot 10^{-6}$
$[AgCl_2]^-$	$5,62 \cdot 10^{-6}$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$5,01 \cdot 10^{-31}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1,41 \cdot 10^{-20}$	$[Cu(NCS)_4]^{3-}$	$8,91 \cdot 10^{-11}$
$[AgI_2]^-$	$1,82 \cdot 10^{-12}$	$[Cu(NCS)_4]^{2-}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$
$[Ag(NCS)_2]^-$	$5,89 \cdot 10^{-9}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1,26 \cdot 10^{-13}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[CdBr_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$[CdCl_4]^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$[Fe(NCS)_6]^{3-}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,29 \cdot 10^{-18}$	$[Fe(NH_3)_2]^{2+}$	$6,31 \cdot 10^{-3}$
$[CdI_4]^{2-}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$[Cd(NCS)_4]^{2-}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$[Ni(NCS)_3]^-$	$1,55 \cdot 10^{-2}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$4,27 \cdot 10^{-8}$	$[Ni(NH_3)_2]^{2+}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
$[Co(CN)_6]^{4-}$	$8,13 \cdot 10^{-20}$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$9,12 \cdot 10^{-8}$
$[Co(NCS)_4]^{2-}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$2,40 \cdot 10^{-9}$
$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

**П.9. Стандартные электродные
и окислительно-восстановительные потенциалы (φ°)
в водных растворах при 298,15 К**

Электрод	Электродная реакция	φ° , В
I. Электроды первого рода (обратимые относительно иона)		
1.1. Обратимые относительно катиона		
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,700
$\text{Am}^{3+} \text{Am}$	$\text{Am}^{3+} + 3e = \text{Am}$	-2,320
$\text{Au}^+ \text{Au}$	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1,691
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498
$\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,905
$\text{Be}^{2+} \text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,404
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Cr}^{2+} \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,852
$\text{Cs}^+ \text{Cs}$	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2,923
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,338
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg(ж)}$	+0,854
$\text{Hg}_2^{2+} \text{Hg}$	$1/2(\text{Hg}_2^{2+}) + e = \text{Hg(ж)}$	+0,798
$\text{K}^+ \text{K}$	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,924
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,370
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,192
$\text{Mo}^{3+} \text{Mo}$	$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}$	-0,200
$\text{Na}^+ \text{Na}$	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,711
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,234
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Pd}^{2+} \text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	+0,915

Продолжение табл. П.9

Электрод	Электродная реакция	φ° , В
I. Электроды первого рода (обратимые относительно иона)		
1.1. Обратимые относительно катиона		
$\text{Rb}^+ \text{Rb}$	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2,925
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,141
$\text{Sr}^{2+} \text{Sr}$	$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}$	-2,888
$\text{Ti}^{3+} \text{Ti}$	$\text{Ti}^{3+} + 3e = \text{Ti}$	-1,208
$\text{V}^{2+} \text{V}$	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1,125
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
1.2. Обратимые относительно аниона		
$\text{Br}_2(\text{ж}) \text{Br}^-$	$1/2 \text{Br}_2 + e = \text{Br}^-$	+1,065
$\text{S} \text{S}^{2-}$	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,444
$\text{Se} \text{Se}^{2-}$	$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$	-0,92
$\text{I}_2(\text{кр.}) \text{I}^-$	$1/2 \text{I}_2 + e = \text{I}^-$	+0,535
1.3. Газовые электроды		
$\text{Cl}_2 \text{Cl}^-$	$1/2 \text{Cl}_2 + e = \text{Cl}^-$	+1,358
$\text{F}_2 \text{F}^-$	$1/2 \text{F}_2 + e = \text{F}^-$	+2,866
$\text{H}^+ \text{H}_2$	$\text{H}^+ + e = 1/2 \text{H}_2$	0,000
$\text{H}_2\text{O} \text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O} + e = 1/2 \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,828
$\text{O}_2 \text{OH}^-$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^-$	+0,401
$\text{H}^+ \text{O}_2$	$1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}$	+1,229
II. Электроды второго рода (обратимые относительно катиона и аниона труднорастворимой соли)		
$\text{Br}^- \text{AgBr}, \text{Ag}$	$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,071
$\text{Cl}^- \text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{CN}^- \text{AgCN}, \text{Ag}$	$\text{AgCN} + e = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,017
$\text{I}^- \text{AgI}, \text{Ag}$	$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151
$\text{OH}^- \text{Ca(OH)}_2, \text{Ca}$	$\text{Ca(OH)}_2 + 2e = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3,018
$\text{OH}^- \text{Fe(OH)}_2, \text{Fe}$	$\text{Fe(OH)}_2 + 2e = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,875
$\text{Br}^- \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}$	$1/2 \cdot \text{Hg}_2\text{Br}_2 + e = \text{Hg} + \text{Br}^-$	+0,142
$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$1/2 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e = \text{Hg} + \text{Cl}^-$	+0,268
$\text{OH}^- \text{Mg(OH)}_2, \text{Mg}$	$\text{Mg(OH)}_2 + 2e = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,689

Окончание табл. П.9

Электрод	Электродная реакция	φ° , В
II. Электроды второго рода (обратимые относительно катиона и аниона труднорастворимой соли)		
$\text{OH}^- \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,749
$\text{I}^- \text{PbI}_2, \text{Pb}$	$\text{PbI}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,379
$\text{SO}_4^{2-} \text{PbSO}_4, \text{Pb}$	$\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{OH}^- \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,243
III. Окислительно-восстановительные потенциалы систем (нейтральный металлический электрод – платина)		
Система: окисленная форма (Ox), восстановленная форма (Red) Pt; (среда)	Окислительно-восстановительная реакция	φ° , В
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1,743
$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,808
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,409
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}$ (кисл.)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333
$\text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}(\text{OH})_3$ (щел.)	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,125
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,158
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,543
$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,499
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2$ (кисл.)	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,725
$\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}$ (кисл.)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,531
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2$ (щел.)	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,588
$\text{MnO}_2, \text{Mn}^{2+}$ (кисл.)	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,239
$\text{NO}_3^-, \text{HNO}_2$ (кисл.)	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,930
$\text{PbO}_2, \text{Pb}^{2+}$ (кисл.)	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{PbO}_2, \text{PbSO}_4$ (кисл.)	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0,151
$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$ (щел.)	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,932
Примечание. Участие среды в окислительно-восстановительных реакциях при составлении стехиометрического уравнения отражено в гл. 14.		

Ответы на задачи для самостоятельного решения

В.1. Fe = 72,4; O = 27,6 %. **В.2.** KMnO₄. **В.3.** 1,96 г/л. **В.4.** 585 л.

1.1. 410 нм. **1.2.** $V = V^*$ при $a = \lambda/2$. **1.3.** Z = 14 (Si); 2; 2.

2.1. $Z_n = L_1 + L_2 + \dots + L_{n-1} + L_n$. **2.2.** AlP, CaS, MgO, HF, NaBr, NaF.

3.1. K = 3. **3.2.** Be: $1s \uparrow \downarrow$ $2sp \uparrow \downarrow$ $2p \uparrow \downarrow$

4.1. 0,356 Å. **4.2.** $\sigma = (C_{12}/C_6)^{1/6}$, $\epsilon = C_6^2/4C_{12}$.

5.1. 0,564 нм. **5.2.** $8,8 \cdot 10^{-19}$ Дж.

6.1. 302 °F. **6.2.** $W = Q = 7413$ Дж; $\Delta U = \Delta H = 0$.

6.3. $S = 111,3$ Дж/(моль · К); $S^\circ(500) = 50,5$ Дж/(моль · К).

$$7.1. \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p = \frac{\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad 7.2. \quad \varphi = 0,91.$$

8.1. $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SO}_3) = -395,2$ кДж/моль. **8.2.** 540,5 кДж.

8.3. $\Delta_f H_{298}^\circ = -1530$ кДж/моль; $\Delta_f U_{298}^c = -1527,5$ кДж/моль.

$$9.1. \quad \ln \frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]. \quad 9.2. \quad K^\circ(398) = 5 \cdot 10^{24}.$$

$$9.3. \quad K_X = \frac{4\alpha^2 (2 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha)(1 - 3\alpha)^3}.$$

10.1. $r = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/(л · с); $r_A = r_D = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/(л · с).

10.2. $K = 0,013$ л/(моль · с). **10.3.** $K(400)/K(300) \approx 2,3 \cdot 10^4$.

11.1. а) 0,24 Мн; б) 0,21 М; в) 0,018. **11.2.** $V_1 = 71,4$; $V_2 = 31,4$ см³.

12.1. $M = 329$ г/моль. **12.2.** $\pi = 2,40$ атм.

13.1. $\alpha = 0,007$. **13.2.** $\alpha_H^+ = 0,0046$ моль/л. **13.3.** $[\text{H}^+] = 5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

14.1. pH = 4,8. **14.2.** pH = 4,17.

14.3. $5\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 11\text{KMnO}_4 + 14\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CoSO}_4 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 11\text{MnSO}_4 + 26\text{KNO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$.

16.1. $\Delta G = -212,3$ кДж/моль.

16.2. $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,42$ В при pH = 1; 0,85 В при pH = 7.

16.3. $\eta = 0,34$ В.

16.4. $\Delta_f H_{298}^\circ = -1526,2$ кДж/моль; $\Delta_f G_{298}^\circ = -1413,8$ кДж/моль; КПД = 0,93.

19.1. $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$; 8,22 г алюминия.

19.2. $2\text{KMnO}_4 + 6\text{KI} + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{I}_2 + 2\text{MnO}_2 + 8\text{KOH}$; 7,79 г йода и диоксида марганца.

19.3. $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} = 8\text{NH}_3 + 3\text{MgCl}_2$; 75,33 г нитрида магния и хлорида аммония.

19.4. $\text{Mg} + \text{Zn} + 4\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2[\text{Mg}(\text{OH})_4]$; 17,94 г смеси магния и цинка.

21.1. $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$; 0,42 л кислорода.

21.2. $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CdS} + 2\text{HCl}$; 0,42 л сероводорода.

21.3. $3\text{AgNO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaNO}_3$; 4,62 г нитрата серебра.

22.1. $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$; 150,25 мл воды.

22.2. $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 = \text{PbO}_2 + 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; 10,36 г свинцового сурика.

22.3. $\text{H}_2\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{S} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; 0,32 г серы; 0,45 л диоксида азота.

22.4. $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 18\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$; 19,04 г кристаллогидрата сульфата алюминия.

22.5. $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$; 52 г сульфида алюминия; 22,4 л сероводорода.

22.6. $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2$; 20 г гидроксида натрия; 2,8 л кислорода.

22.7. $\text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HIO}_3$; избыток воды – 0,66 л.

Список литературы

Общая

1. *Карапетьянци М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 2000.
2. *Коровин Н.В.* Общая химия. – М.: Высш. шк., 2002.
3. *Степин Б.Д., Цветков А.А.* Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1994
4. *Коржуков Н.Г.* Неорганическая химия. – М.: МИСИС, ИНФРА-М, 2004.
5. *Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н.* Теоретические основы общей химии. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003.
6. *Фролов В.В.* Химия. – М.: Высш. шк., 1986.

Дополнительная

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. В 2-х т. – М.: Высш. шк., 2002.
2. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1997.
3. *Суворов А.В., Никольский А.Б.* Общая химия. – СПб.: Химия, 1995.
4. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1999.
5. *Воробьев А.Ф., Кузнецов Н.Т., Цивадзе А.Ю. и др.* Общая и неорганическая химия. Т. 1. – Теоретические основы химии. – М.: ИКЦ, Академкнига, 2004.
6. *Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н.* Химия. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005.

Справочная

1. *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* – М.: Энергоиздат, 1991.
2. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987.
3. *Свойства неорганических соединений: Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев.* – Л.: Химия, 1983.
4. *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой.* – СПб.: Иван Федоров, 2002.
5. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1986.

Предметный указатель

- Авогадро постоянная 24
- Адсорбция 255, 338
- физическая 255
 - химическая 255
- Азот 584
- молекула 92, 94
 - амиды 587
 - нитриды 586
 - оксиды 589, 588–592
- Азотная кислота 593
- Азотистоводородная кислота 595
- Аккумуляторы 370
- Активированный комплекс 238
- Активность 181
- Актиноиды 70, 456
- Алмаз 131, 559
- Алюминий 547
- алюминаты 550
 - алюминиды 549
 - галогениды 552
 - гидрид 549
 - гидроксид 550
 - оксид 550
 - сульфат 552
 - фосфид 553
- Аммиак 587
- Анод 343
- Атомная единица массы 24
- Атомная относительная масса 18
- Атомные орбитали
- водородоподобного атома 50
 - гибридные 103
 - многоэлектронного атома 55
- Атом
- атомистическое представление 20
 - квантовомеханическое описание 33
 - ковалентный радиус 71
 - модель Бора 36
 - сродство к электрону 76
 - электроотрицательность 71
 - электронная конфигурация 58
 - энергия ионизации 71
- Барий 445–449
- Бериллий 434
- бериллиды 435

- галогениды 436
- гидрид 435
- гидроксид 436
- карбид 437
- нитрат 437
- нитрид 437
- сульфид 436
- Берлинская лазурь 503
- Бертолетова соль 633
- Бор 540
 - атом 540
 - бориды 541
 - галогениды 541
 - гидриды (бораны) 542
 - метаборная кислота 545
 - нитрид 546
 - оксиды 544
 - ортоборная кислота 544
 - пероксиды 545
 - тетраборная кислота 545
 - сульфид 546
- Бром 636
 - вещество 636
- Буферные растворы 309
- Валентность атома 99**
- Ванадий 472–481
 - элемент 473
- Вандерваальсовы силы 109
- Вант-Гоффа правило 238
- Вещество**
 - жидкие кристаллы 119
 - композиты 120
 - кристаллическое твердое 118
 - аморфное твердое 119
 - дисперсное 334
- Висмут 602**
- Вода**
 - водородный показатель 310
 - диаграмма состояния 415
 - диссоциация 293
 - жесткость 314
 - ионное произведение 293
 - структура 106, 116
 - электролиз 382
- Водород 410–416**
 - атом–квантовая система 46–55
 - диаграмма подуровней энергии атома 54
 - изотопы 410
 - энергетическая диаграмма молекулы 90
- Водородная связь 114**
- Волновая функция 42, 47**
- Вольта–потенциал 349**
- Вольфрам 482–488**
 - элемент 482
- Восстановитель (восстановленная форма) 317**

- | | |
|---|---|
| <p>Газ</p> <ul style="list-style-type: none"> – генераторный 412 – гремучая смесь 410 – уравнивание состояния 28 <p>Гальвани-потенциал 349</p> <p>Гальваностегия 384</p> <p>Галогены 625–639</p> <p>Гидролиз 310</p> <p>Глубина протекания реакции 207</p> <p>Графит 560</p> <p>Давление</p> <ul style="list-style-type: none"> – осмотическое 283 – парциальное 198 <p>Двойной электрический слой 361</p> <p>Дефект массы 22</p> <p>Диаграммы</p> <ul style="list-style-type: none"> – плавокости бинарных сплавов 269–274 – энергетических уровней 54 – Гротриани 55 <p>Диполь 110</p> <p>Дипольный момент 110</p> <p>Дисперсные системы 334–339</p> <ul style="list-style-type: none"> – агрегативная устойчивость 339 – седиментационная устойчивость 339 – дисперсионная среда 334 – дисперсная фаза 334 | <p>Диссоциация электролитическая 286–292</p> <p>Диффузия 226</p> <p>Донорно-акцепторная связь 101</p> <p>Жаропрочность 393</p> <p>Жаростойкость 393</p> <p>Железо 497–506</p> <ul style="list-style-type: none"> – галогениды (II) 502 – гидроксид (II) 502 – гидроксид (III) 504 – карбонил 500 – нитрозные комплексы 502 – оксиды 502–503 – цианидные комплексы 502–503 <p>Закон</p> <ul style="list-style-type: none"> – Бойля 144 – Генри 276 – Гесса 185 – Гей-Люссака (простых отношений) 15 – действующих масс 223 – ионной силы 290 – Кольрауша 299 – периодический Д.И. Менделеева 66 – разведения Оствальда 287 – Рауля 265 |
|---|---|

- термодинамики нулевой 143
- термодинамики первый 155
- термодинамики второй 159, 162
- термодинамики третий 166
- Фика первый 227
- Фарадея 376
- эквивалентов 26
- Защита от коррозии 401–406**
 - деаэрация 402
 - ингибиторы 403
 - легирование 402
 - покрытия 404
 - протекторы 404
 - катодная 405
- Золото 518–528**
- Зонное строение**
 - диэлектриков 136
 - металлов 135
 - полупроводников 136
- Изотерма адсорбции**
 - Лэнгмюра 256
 - уравнение Гиббса 338
- Йод**
 - характеристики атома 625
 - свойства 636
- Ионная связь 100**
- Кадмий 528–536**
 - характеристики атома 529
 - химические соединения 530–536
- Калий**
 - характеристики атома 417
 - свойства и химические соединения 427–432
- Кальций**
 - характеристики атома 433
 - свойства и химические соединения 444–449
- Карно цикл 152**
- Катализ 251–255**
 - гетерогенный 255
 - гомогенный 253
 - катализатор 251
 - ферментативный 252
- Квантовая механика 33**
- Квантовое число**
 - главное 56
 - магнитное орбитальное 56
 - орбитальное 56
 - спиновое 56
- Кинетика**
 - быстрой коагуляции 340
 - медленной коагуляции 340
 - химическая 217
- Кислород 606–612**
 - озониды 611
 - оксиды 609
 - пероксиды 610

- физические свойства 607
- Кислота 305–310
 - константа кислотности 307
 - константа основности 307
- Кобальт 507–512
 - характеристики атома 508
 - химические соединения 509–512
- Ковалентная связь 100
 - полярность 101
- Коллигативные свойства растворов 284
 - осмотическое давление 283
 - повышение температуры кипения 278
 - понижение температуры замерзания 278
- Комплексные ионы
 - диссоциация 296
 - константа нестойкости 296
- Константа
 - Больцмана 165
 - равновесия химической реакции 198
 - равновесия термодинамическая 198
 - химического равновесия стандартная 201
- Концентрация
 - массовая доля 30
 - молярная доля 30
 - моляльная 29
 - молярная 28
 - молярная эквивалентов вещества 29
- Коррозия 386–406
 - виды разрушений 387
 - газовая 389
 - термодинамика 390
 - химическая 389
 - электрохимическая 393
- Коэффициент
 - активности 181
 - фугитивности 179
 - полезного действия (термодинамический) 161
- Кремний 569–573
 - характеристики атома 558
 - химические соединения 569–576
- Кривые
 - кинетические 231
 - охлаждения 271
- Кристаллы 118–140
 - жидкие 119
 - ионные 128
 - ковалентные 130
 - металлические 125
 - молекулярные 132
 - элементарные ячейки 123

- Лантаноиды 70, 453–456
- Ле Шателье–Брауна принцип 213
- Лиганды 98
- Ликвидуса линия 271
- Литий 415–420
- характеристики атома 416
 - химические соединения 418
- Магний**
- характеристики атома 433
 - химические соединения 437–442
- Марганец
- характеристики атома 488
 - химические соединения 487–496
- Масса
- связь с энергией 21
- Массовое число 19
- Массоперенос 226
- Медь 518–527
- характеристики атома 519
 - химические соединения 523–527
- Металлы
- атомный радиус 127
 - структура кристаллов 126
- Метод валентных связей (ВС) 99
- Метод молекулярных орбиталей (МО) 87
- энергетическая диаграмма 89
 - порядок (кратность) связи 90
- Методы химической кинетики
- квазистационарных концентраций 247
 - адсорбционного равновесия 255
- Механизм реакции 247
- Молекулярные реакции (молекулярность) 217, 223
- Молибден 482–488
- Молярная масса 24
- Молярная масса эквивалентов 26
- Мышьяк
- характеристики атома 584
 - химические соединения 602–606
- Натрий**
- характеристики атома 417
 - химические соединения, способы получения 421–426
- Никель
- характеристики атома 513
 - химические соединения 515–517

Ниобий

- характеристики атома 473
- химические соединения 473–479

Олово

- характеристики атома 558
- химические соединения 577–583

Окислительно-восстановительная реакция (редокс-реакция)

- направление 318
- сопряженная пара *Ox-Red* 317
- степень окисления 321
- эквивалентное число 326

Орбиталь молекулярная 87

- несвязывающая 96
- разрыхляющая 88
- связывающая 88

Осмий

- характеристики атома 497
- химические соединения 501–506

Палладий

- характеристики атома 513
- химические соединения 513–518

Параметры состояния 149**Переменные**

- интенсивные 150
- экстенсивные 150

Перенапряжение 360

- лимитирующие стадии 363
- уравнение Тафеля 365

Периодическая система Д.И. Менделеева 68

- Периодический закон и формы таблиц 70
- периодические закономерности 72–77

Платина

- характеристики атома 513
- химические соединения 513–518

Плотность тока 362**Поверхностно-активные (инактивные) вещества 339****Поляризации 360****Поляризационная кривая 360****Порядок реакции 225****Постулат химической кинетики 223****Потенциал**

- диффузионный 349
- электрический 346
- электродный 350
- электрохимический 348

- Правило
- $(n+1)$ 59
 - рычага 271
 - фаз Гиббса 178
 - Хунда 64
- Принцип запрета Паули 57
- Процесс
- адиабатический 152
 - изотермический 152
 - квазистатический (обратимый) 151
 - циклический 152
- Произведение растворимости 294
- Путь (координата) реакции 242
- Работа 154
- Равновесие
- фазовое (гетерогенное) 178, 212
 - химическое 194
- Растворы
- буферные 308
 - идеальные 261
 - предельно-разбавленные 262
 - совершенные 262
 - реальные 266
 - твердые 259
 - электролитов 286
 - электропроводность 298
- неэлектролитов 276
 - криоскопическая постоянная 281
 - эбулиоскопическая постоянная 282
- Реакция(и) химическая(ие)
- кинетическая классификация 218
 - скорость 220
 - гомогенной 221
 - константа 224
- Резерфорда модель атома 36
- Рений
- характеристики атома 488
 - химические соединения 489–496
- Решетка
- кристаллические системы–сингонии 122
 - ячейки Браве 122
- Ридберга постоянная 36
- Родий
- характеристики атома 508
 - химические соединения 508–512
- Ртуть
- характеристики атома 529
 - химические соединения 530–536

- Рубидий
- характеристики атома 416
 - химические соединения 427–432
- Рутений
- характеристики атома 497
 - химические соединения 500–507
- Свинец
- характеристики атома 558
 - химические соединения 577–583
- Селен
- физические свойства 607
 - химические соединения 620–624
- Сера
- физические свойства 607
 - химические соединения 614–620
 - серная кислота 618
 - сернистая кислота 617
 - триоксид серы 618
- Серебро
- характеристики атома 519
 - химические соединения 523–526
 - растворимость кислорода 523
- Система(ы) термодинамические
- гомогенная 148
 - гетерогенная 148
 - циклический 152
 - закрытая (замкнутая) 148
 - изолированная 148
 - открытая 148
- Скорость процесса
- химического 221
 - электрохимического 363
- Солидуса линия 271
- Таллий
- характеристики атома 537
 - химические соединения 554–557
- Теллур
- физические характеристики 604
 - химические соединения 620–624
- Теория
- активированного комплекса (ТАК) 241
 - активных соударений (ТАС) 240
 - кислот и оснований 305
 - ДЛФО 339
 - замедленного разряда 365

- Температура 143
- Теплота 154
- Тепловой эффект химической реакции
- зависимость от температуры 189
 - при постоянном давлении 184
 - при постоянном объеме 190
 - способы расчета 187
- Термодинамическая вероятность 165
- Термохимическая система знаков 155
- Титан
- характеристики атома 466
 - химические соединения 467–472
- Углерод
- характеристики атома 558
 - полиморфные модификации 559
 - единица атомной массы 20
 - химические соединения 561–568
- Уравнение(я)
- Аррениуса 238
 - Бальмера–Ридберга 35, 39
- Больцмана–Планка 165
 - Гиббса–Гельмгольца 172
 - изобары Вант-Гоффа 204
 - изохоры Вант-Гоффа 204
 - изотермы химической реакции 201
 - кинетическое 222
 - Нернста 350
 - термохимическое 184
- Уран (см. Актиноиды)
- Фаза** 178
- Фазовые**
- диаграммы 414
 - превращения 168
- Фактор стерического 241
- Формульная единица 25
- Фосфор**
- атомные и физические свойства 594, 597
 - химические соединения 595–602
- Фтор**
- атомные характеристики 625
 - химические соединения 626–629
- Фундаментальное уравнение термодинамики 170
- Фугитивность 180

Химические источники тока

- водородная энергетика 373
- гальванические элементы 368
- аккумуляторы 370
- топливные элементы 371

Химический эквивалент 25**Химический(ие) элемент(ы)**

- *d*-элементы 71
- *f*-элементы 71
- *p*-элементы 71
- *s*-элементы 71

Хлор

- характеристики атома 625
- химические соединения 626–636

Хром

- характеристики атома 482
- химические соединения 483–488

Царская водка 593**Цезий**

- характеристики атома 416
- химические соединения 427–432

Цинк

- характеристика атома 529
- химические соединения 529–536

Цирконий

- характеристики атома 466
- химические соединения 467–472

Чугун 499**Шрёдингера уравнение 44, 46****Эвтектика 272****Электрохимический ряд напряжений 355****Электрод**

- водородный 356
- кислородный 357
- Электролиз 375–382
- области применения 382–385

Электролиты 286–303

- сильные 286
- слабые 286

Электрохимическая эквивалентная масса 376**Элементы гальванические**

- Даниэля–Якоби 343
- концентрационные 359
- химические 359

Энергия

- активации 238
- внутренняя 155

-
- | | |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| – Гельмгольца 172 | Энтропия 159 |
| – Гиббса 171 | – абсолютная 168 |
| Энтальпия 156 | – стандартная 168 |
| – образования стандарт-
ная 185 | – температурная зависи-
мость 168 |
| – сгорания стандартная 188 | Ядерная энергия 22 |

Учебное издание

*Анатолий Иванович Горбунов
Григорий Григорьевич Филиппов
Валерий Иванович Федин*

ХИМИЯ

Редактор *А.Б. Зачернюк*
Корректоры: *Л.Н. Петрова, Н.Л. Смирнова*
Технический редактор *Э.А. Кулакова*
Художник *С.С. Водчиц*
Компьютерная верстка *И.В. Степанова*

Оригинал-макет подготовлен в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 77.99.02.953.Д.008880.09.06 от 29.09.2006 г.

Подписано в печать 10.07.07. Формат 60×90/16. Печать офсетная.
Бумага офсетная. Печ.л. 43,0. Уч.-изд. л. 42,12. Тираж 3000 экз.
Заказ №

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана
105005, Москва, 2-я Бауманская, 5

Отпечатано с готовых диапозитивов в ГУП ППП «Типография «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., 6