

Н.Н. Двуличанская, В.И. Ермолаева

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ

ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ВУЗОВ



Н.Н. Двуличанская, В.И. Ермолаева

Общая и неорганическая химия

Учебное пособие для технических вузов



Москва

ИЗДАТЕЛЬСТВО

МГТУ им. Н. Э. Баумана

2018

УДК 541
ББК 24
Д25

*Рекомендовано Редакционно-издательским советом
МГТУ им. Н.Э. Баумана в качестве учебного пособия*

Рецензенты:

д-р техн. наук, канд. хим. наук, профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева
А.В. Малков;
д-р физ.-мат. наук, профессор МГТУ им. Н.Э. Баумана
А.Н. Морозов

Двуличанская, Н. Н.

Д25 Общая и неорганическая химия : учебное пособие для техниче-
ских вузов / Н. Н. Двуличанская, В. И. Ермолаева. — Москва : Изда-
тельство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018. — 463, [1] с. : ил.

ISBN 978-5-7038-4767-1

Представлен современный курс общей и неорганической химии, охватывающий основные теоретические и практические разделы. Кратко изложены основные понятия и законы химии. Вопросы строения вещества, химии элементов, химической термодинамики и кинетики, свойств растворов, возникновения и особенностей коррозионных процессов объединены в пять модулей. Особое внимание уделено влиянию различных веществ на окружающую среду.

Для бакалавров и магистрантов технологических и экологических специальностей, изучающих курс общей химии, а также студентов и преподавателей других специальностей технических университетов.

УДК 541
ББК 24

ISBN 978-5-7038-4767-1

© Двуличанская Н.Н.,
Ермолаева В.И., 2018
© Оформление. Издательство
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

Предисловие

Химия как одна из фундаментальных дисциплин естественно-научного цикла является важной составляющей в подготовке компетентных высококвалифицированных специалистов различных направлений и специальностей. Современному выпускнику технического университета для успешной реализации профессиональной деятельности необходим достаточно широкий объем теоретических и прикладных химических знаний.

Представленное учебное пособие не имеет на сегодня аналогов по структуре и объему материала, который охватывает курс общей и неорганической химии. В ранее изданной учебной литературе для технических вузов недостаточно полно описаны или вообще не рассмотрены химические свойства элементов и их соединений. Содержание настоящего пособия соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту высшего профессионального образования и основным образовательным программам, разработанным в МГТУ им. Н.Э. Баумана и утвержденным Министерством образования и науки Российской Федерации в соответствии с предоставленными университету полномочиями.

Учебное пособие подготовлено на основе многолетнего опыта преподавания авторами книги дисциплин «Химия» и «Общая и неорганическая химия» студентам, обучающимся по различным специальностям в МГТУ им. Н.Э. Баумана по учебным программам, близким по объему.

При отборе и структурировании учебного материала применен *модульный подход*. Модули 1—5 включают в себя основные разделы общеобразовательного курса химии: строение вещества, химию элементов и их соединений, энергетику и скорость химических реакций, закономерности протекания химических реакций в растворах, окислительно-восстановительные процессы. Модульная структура дисциплины обеспечивает углубление и систематизацию имеющихся у студентов представлений по общей и неорганической химии, а также получение новых знаний и умений.

При написании пособия авторы учитывали следующее обстоятельство: в технические вузы, как показывает опыт преподавания, поступают в основном выпускники физико-математических классов, которые изучают химию в небольшом объеме (как правило, один академический час в неделю), чаще — в составе интегрированного курса «Естествознание». Кроме того, они обычно не выбирают экзамен по химии при сдаче ЕГЭ. Именно поэтому изложение начинается с краткого представления основных понятий

и законов химии, входящих в школьный курс. Следует отметить, что свойства элементов и их соединений приводятся сразу после рассмотрения основных положений теории строения вещества, что соответствует утвержденной в МГТУ им. Н.Э. Баумана программе дисциплины. Авторы полагают, что такая последовательность в изучении материала логична, способствует более глубокому пониманию влияния особенностей электронного строения веществ на их свойства. Это подтверждается многолетней практикой.

Особое внимание уделено воздействию химических соединений на живые организмы и окружающую среду, роли химии в ее охране. Эти аспекты рассматриваются практически в каждой главе.

В конце глав приведены вопросы и задачи для самостоятельного выполнения, имеющие практическую направленность и рассчитанные на разный уровень подготовки студентов. Большинство заданий имеют *практико-ориентированный* характер, отражают разнообразные аспекты повседневной жизни. Связь химических задач с экологией способствует не только созданию положительной мотивации изучения предмета, развитию познавательного интереса, но и формированию экологической компетентности будущих специалистов. Отсутствие ответов в заданиях повышает познавательную активность студента, способствует поиску дополнительной информации, в том числе во время коллективного обсуждения решения задачи.

При возникновении затруднений в понимании излагаемого материала, а также при решении новых задач авторы рекомендуют обращаться к учебно-методической литературе, в том числе разработанной сотрудниками кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана (список приведен в конце пособия).

Изложенные выше основные методические положения позволили создать современный курс общей и неорганической химии, отражающий тенденции в реформировании образования. Пособие направлено на формирование у выпускников компетенций, которые предусмотрены образовательным стандартом. В результате освоения материала учебного пособия студент должен:

знать

- основные законы химии;
- основы строения вещества;
- основные классы химических соединений, их свойства;
- влияние различных химических веществ на организм человека и окружающую среду;

- закономерности протекания химических реакций;
- основы учения о скорости химической реакции;
- особенности протекания реакций в растворах;
- различия между химическими и электрохимическими процессами;

- применение электрохимических процессов в технике;
- особенности коррозионных процессов металлов и сплавов;
- основные методы защиты от коррозии;

уметь

- применять для решения практических задач основные понятия и законы химии;

- характеризовать свойства химического элемента по его положению в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева;

- объяснять свойства веществ, используя теории химической связи;

- определять, сравнивать и анализировать основные физико-химические свойства веществ, используя табличные данные;

- рассчитывать тепловые эффекты химических процессов;

- определять возможное направление химических реакций, используя свободную энергию Гиббса процесса, константы равновесия;

- рассчитывать скорость химической реакции, температурный коэффициент скорости, энергию активации и порядок реакции;

- рассчитывать электродвижущую силу электрохимического процесса, протекающего в химическом источнике тока и при коррозии металлов;

- оценивать экологические риски при работе с химическими веществами;

владеть

- навыками написания уравнений химических уравнений;

- способами расчета количеств веществ, используя стехиометрические уравнения реакций;

- методами применения термодинамических функций для определения направления химической реакции и условий наступления равновесия;

- методами расчета равновесных концентраций веществ, участвующих в реакции и скорости химических реакций;

- навыками работы с технической, в том числе справочной, литературой.

Авторы выражают благодарность Вячеславу Борисовичу Пясецкому, доценту МГТУ им. Н.Э. Баумана, за помощь в подготовке настоящего учебного пособия к изданию.

Основные сокращения

АО	— атомная орбиталь
ГПУ	— гексагональная плотноупакованная решетка
ГЦК	— гранецентрированная кубическая решетка
ДЭС	— двойной электрический слой
КС	— комплексное соединение
КЧ	— координационное число
МВС	— метод валентных связей
ММО	— метод молекулярных орбиталей
МО	— молекулярная орбиталь
МПГ	— металлы платиновой группы
н. у.	— нормальные условия
НЭП	— неподеленная электронная пара
ОВР	— окислительно-восстановительная реакция
ОЦК	— объемно-центрированная кубическая решетка
ПДК	— предельно допустимая концентрация
ПР	— произведение растворимости
РЗЭ	— редкоземельные элементы
СЭП	— связывающая электронная пара
Э	— химический элемент
ЭДС	— электродвижущая сила (гальванического элемента)
Ох	— окисленная форма вещества
Red	— восстановленная форма вещества

Принятые обозначения

K	— число независимых компонентов
P	— оператор произведения
C	— число термодинамических степеней свободы (вариантность системы)
Φ	— число фаз в системе
a	— ребро куба
a_{\pm}	— средняя активность электролита
a_{+}, a_{-}	— средние активности катиона и аниона
\tilde{a}_i	— относительная активность иона
c_V	— молярная теплоемкость вещества при постоянном объеме
c_p	— молярная теплоемкость вещества при постоянном давлении
C	— молярная концентрация вещества в растворе (молярность раствора, М)
$C_{\text{мас}}$	— массовая концентрация раствора
$C_{\text{экв}}$	— молярная концентрация эквивалентов вещества в растворе (нормальность раствора, н)
C_m	— моляльная концентрация вещества, раствора (моляльность)
d	— кратчайшее расстояние между частицами в кристалле
$d_{\text{св}}$	— межъядерное расстояние (длина связи)
E	— энергия сродства к электрону
E_a	— энергия активации
$E_{\text{г.э}}$	— электродвижущая сила гальванического элемента
$E_{\text{св}}$	— энергия связи
$E_{\text{субл}}$	— энергия сублимации
E_D	— энергия индукционного взаимодействия (энергия Дебая)
E_K	— энергия притяжения диполей (энергия Кеезома)
E_L	— энергия дисперсионного взаимодействия (энергия Лондона)
E_{VDW}	— энергия межмолекулярного взаимодействия
i	— изотонический коэффициент (коэффициент диссоциации), коэффициент Вант-Гоффа
I	— ионная сила раствора электролита; сила тока в электрохимии
I_1	— первая энергия ионизации
$f_{\text{экв}}$	— фактор эквивалентности
F	— постоянная Фарадея
F_{Γ}	— изохорно-изотермический потенциал (энергия Гельмгольца)
G	— изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса)
h	— степень гидролиза
H	— энтальпия
k	— константа скорости реакции

k_0	— предэкспоненциальный множитель
$K_{\text{гидр}}$	— константа гидролиза
$K_{\text{к}}$	— криоскопическая постоянная растворителя
$K_{\text{э}}$	— эбулиоскопическая постоянная растворителя
$K_{\text{экр}}$	— электрохимический эквивалент вещества
K^0	— стандартная термодинамическая константа равновесия
K_a	— константа диссоциации кислоты
K_b	— константа диссоциации основания
K_p, K_C, K_X	— константы равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления, молярные концентрации, молярные доли компонентов
K_w	— ионное произведение воды
m	— масса вещества
M	— молярная масса вещества
$M_{\text{окс}}$	— молярная масса оксида металла
$M_{\text{мет}}$	— молярная масса металла
$M_{\text{э}}$	— молярная масса эквивалента вещества
n	— количество вещества, моль
N_A	— постоянная Авогадро
pH	— водородный показатель среды
pOH	— гидроксидный показатель среды
\tilde{p}_{H_2}	— относительное парциальное давление водорода
Q	— теплота (<i>термодинамика</i>); количество электричества (<i>электрохимия</i>)
R	— универсальная газовая постоянная
r	— скорость реакции
r_a	— радиус атома
$r_{\text{глуб}}$	— глубинный показатель коррозии
$r_{\text{мас}}$	— массовый показатель коррозии
$r_{\text{об}}$	— объемный показатель коррозии
$r_{\text{э}}$	— эффективный радиус частицы
S	— энтропия (<i>термодинамика</i>); растворимость вещества (<i>в разд. о растворах</i>)
S_{298}^0	— стандартная энтропия 1 моль вещества
t	— время
T	— температура
U	— внутренняя энергия

V	— объем
W	— работа
X_i	— молярная доля вещества
Z	— число структурных (формульных) единиц (атомов, ионов, молекул) <i>в разд. о строении вещества</i> ; суммарное количество электронов, участвующих в ОВР (<i>электрохимия</i>)
$Z_{\text{ЭКВ}}$	— число эквивалентности
z_+ и z_-	— заряды катиона и аниона
α	— степень диссоциации электролита; фактор Пиллинга — Бедвордса в химической коррозии
γ	— температурный коэффициент скорости реакции
γ_{\pm}	— средний ионный коэффициент активности электролита
γ_+, γ_-	— средние ионные коэффициенты активности катиона и аниона
$\Delta H_{c, 298}^0$	— стандартная энтальпия (теплота) сгорания 1 моль вещества
$\Delta H_{f, 298}^0$	— стандартная энтальпия (теплота) образования 1 моль вещества
$\Delta_r H_{298}^0$	— стандартный тепловой эффект реакции
$\Delta G_{f, 298}^0$	— стандартная энергия Гиббса образования 1 моль вещества
η	— поляризация (перенапряжение)
η_k, η_a	— катодная и анодная поляризации
λ_{∞}	— молярная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора электролита
$\lambda_{+\infty}, \lambda_{-\infty}$	— предельные молярные электрические проводимости катиона, аниона
λ_v	— молярная электрическая проводимость электролита
μ	— электрический момент диполя
ν	— стехиометрический коэффициент компонента в уравнении реакции
π	— осмотическое давление
ρ	— плотность вещества
ϕ	— электродный потенциал
$\phi_{\text{диф}}$	— диффузионный потенциал
$\phi_{\text{конт}}$	— контактная разность потенциалов
ϕ_e	— работа выхода электрона
ϕ_-, ϕ_+	— потенциалы анода и катода
ϕ^0	— стандартный электродный потенциал
χ	— электроотрицательность
Ψ	— волновая функция

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Химия — это наука о веществах и их превращениях. Она включает в себя несколько фундаментальных учений: о строении вещества; об энергетике химических процессов и их направлении; о скорости протекания процессов и возможности ее регулирования.

Границы между различными разделами химии, а также между химией и другими естественными науками — физикой, биологией — достаточно условны. Так, учение о строении атомов и молекул, о законах их движения рассматривают и химия, и физика. Биология — наука о процессах жизнедеятельности растительных и животных организмов, которые происходят с участием неорганических и органических веществ, изучаемых химией.

Современный специалист должен уметь осознать химический характер стоящей перед ним проблемы, сформулировать ее на химическом языке перед специалистом-химиком и *понять* смысл решений и рекомендаций, полученных от специалиста-химика.

Основные понятия

Атом — химически неделимая нейтральная частица вещества, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, наименьшая часть химического элемента.

Химический элемент — совокупность атомов с одинаковым зарядом ядер и одинаковым количеством электронов в атомной оболочке.

Молекула — частица вещества, обладающая его свойствами и способная к самостоятельному существованию. Это определение справедливо для газообразных (H_2 , SO_2 , CO_2) и жидких (H_2O , CS_2 , Br_2) веществ.

Моль — единица измерения количества вещества по Международной системе единиц СИ. Количество частиц в 1 моль любого вещества постоянно и носит название числа Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Молярная масса — масса 1 моль вещества; единица измерения — грамм на моль (г/моль). Молярная масса — это отношение массы вещества к его количеству в моль: $M = \frac{m}{n}$.

Простое вещество — вещество, состоящее из атомов одного химического элемента. В зависимости от типа химической связи между атомами простые вещества подразделяются на металлы (Na, Fe) и неметаллы (C, O₂).

Сложное вещество (или химическое соединение) — вещество, образованное двумя или более атомами разных химических элементов. Различают двухэлементные, или бинарные, и многоэлементные сложные вещества.

К *бинарным неорганическим соединениям* химических элементов относят следующие: с *кислородом* — оксиды, пероксиды, надпероксиды; *галогены* (общее название «галогениды») — фториды, хлориды, бромиды, иодиды; *халькогены* (халькогениды) — сульфиды, селениды, теллуриды; *пниктогены* — нитриды, фосфиды, арсениды; с *углеродом* — карбиды; *кремнием* — силициды; *водородом* — гидриды; а также *соединения металлов* — интерметаллиды.

К *многоэлементным неорганическим соединениям* относят гидроксиды (кислоты и основания), соли и комплексные соединения.

Химические процессы (или химические реакции) — это процессы превращения одних веществ в другие, которые отличаются от исходных составом и свойствами, но не сопровождаются изменениями состава ядер атомов. Все многообразие химических процессов можно свести к двум типам: *обменные реакции*, в которых не изменяется степень окисления элементов в соединениях; *окислительно-восстановительные*, в которых степень окисления элементов изменяется.

Количественные соотношения между веществами, вступившими в реакцию (реагентами), и веществами, образовавшимися в результате реакции (продуктами), описывают основные (или *стехиометрические*) законы химии.

Основные законы

Закон сохранения массы вещества (М.В. Ломоносов, 1756; А. Лавуазье, 1789): масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

Закон постоянства состава (Ж. Пруст, 1799): каждое чистое вещество, независимо от способа его получения, имеет один и тот же состав и одни и те же свойства. Закон полностью справедлив для веществ, имеющих молекулярную структуру, существующих преимущественно в виде жидкостей и газов.

Большинство неорганических веществ имеет немолекулярное строение. Так, твердый оксид ванадия (II) может иметь состав от

$\text{VO}_{0,9}$ до $\text{VO}_{1,3}$, в зависимости от способа его получения. Часто вещества с разным стехиометрическим составом имеют некоторые различия в свойствах. Например, полученный при избытке паров серы сульфид цинка ZnS обладает «дырочной» проводимостью, а цинк — электронной проводимостью.

Эти отклонения были обнаружены Н.С. Курнаковым (1912—1913), который назвал вещества, имеющие постоянный молекулярный состав, *дальтонидами*, вещества немолекулярного строения — *бертоллидами*.

Закон кратных отношений (Д. Дальтон, 1803): если два элемента образуют несколько соединений, то массовое количество одного элемента, приходящееся на одно и то же массовое количество другого элемента, соотносится с ним как небольшое целое число.

Например, водород с кислородом образуют два соединения — H_2O и H_2O_2 . Для воды соотношение $\text{H} : \text{O}$ составляет 2 : 16 или 1 : 8, для пероксида водорода — 2 : 32 или 1 : 16.

Закон объемных отношений (Ж. Гей-Люссак, 1808): объемы вступающих в реакцию газов и образующихся газообразных продуктов соотносятся как небольшие целые числа.

Закон Авогадро (А. Авогадро, 1811): в равных объемах различных газов при одинаковых физических условиях (температура, давление) содержится одно и то же количество молекул.

Согласно этому закону, 1 моль идеального газа при нормальных условиях (температура $T = 273,15 \text{ К}$ (или $0 \text{ }^\circ\text{C}$), давление $p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (или 1 атм, 760 мм рт. ст. — единицы измерения, не входящие в систему СИ)) занимает объем $V = 22,4 \text{ дм}^3$. Эта физическая постоянная называется *молярным объемом газа* при нормальных условиях (н. у.), измеряется в кубических дециметрах на моль [$\text{дм}^3/\text{моль}$].

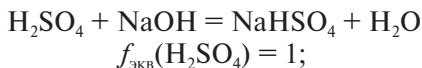
Рассмотрим подробно закон эквивалентов (в настоящее время не изучается в рамках школьной программы), широко используемый в аналитической практике, благодаря которому можно определить неизвестное вещество, упростить расчеты, уменьшить время на вывод химических формул.

Закон эквивалентов (И. Рихтер, 1793): химические элементы соединяются между собой и образуются в строго определенных массовых соотношениях, соответствующих их эквивалентам.

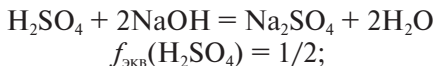
Эквивалент — это реальная или условная частица вещества, способная присоединять, отдавать или замещать один протон в реакциях обмена или эквивалентная одному электрону в окислительно-восстановительной реакции (ОВР).

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}$ показывает, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному протону или одному электрону. Фактор эквивалентности вещества зависит от реакции, в которой оно участвует, например, для H_2SO_4

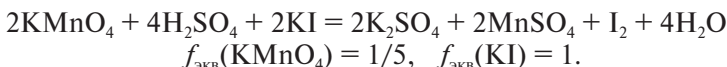
в реакции



в реакции



в окислительно-восстановительной реакции



Величина, обратная фактору эквивалентности, называется *числом эквивалентности* Z , которое показывает, сколько моль эквивалентов содержит 1 моль вещества.

Молярная масса эквивалентов вещества определяется выражением

$$M_{\text{экв}} = Mf_{\text{экв}} = \frac{M}{Z}.$$

Современная формулировка **закона эквивалентов**:

массы реагирующих и образующихся веществ соотносятся между собой, как молярные массы эквивалентов этих веществ, т. е. количество моль эквивалентов всех веществ, участвующих в реакции, одинаково.

Для реакции

$$\text{A} + \text{B} = \text{AB}$$
$$m_{\text{A}} : m_{\text{B}} : m_{\text{AB}} = M_{\text{экв. A}} : M_{\text{экв. B}} : M_{\text{экв. AB}},$$
$$n_{\text{экв. A}} = n_{\text{экв. B}} = n_{\text{экв. AB}},$$

где m_{A} , m_{B} , m_{AB} — массы веществ; $M_{\text{экв. A}}$, $M_{\text{экв. B}}$, $M_{\text{экв. AB}}$ — молярные массы эквивалентов веществ; $n_{\text{экв. A}}$, $n_{\text{экв. B}}$, $n_{\text{экв. AB}}$ — количество моль эквивалентов веществ A, B, AB.

Для растворов закон эквивалентов записывается в виде

$$C_{\text{экв. A}} : C_{\text{экв. B}} = V_{\text{B}} : V_{\text{A}},$$

где $C_{\text{экв. A}}$ и $C_{\text{экв. B}}$ — молярные концентрации эквивалентов веществ A и B; V_{B} и V_{A} — объемы растворов веществ A и B.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Приведите формулы следующих веществ: а) гидроксид железа (II); б) сульфид алюминия; в) сернистая кислота; г) метаалюминат натрия.

2. На водоочистительных станциях применяется хлорид железа (III). Определите массовые отношения элементов в этом веществе.

3. При горении топлива на ТЭС образуется оксид серы (VI), который вызывает кислотные дожди. Для защиты атмосферы от этих выбросов применяют фильтры из вещества, содержащего 40 % кальция, 12 % углерода и 48 % кислорода. Выведите формулу вещества.

4. В составе выхлопных газов автомобилей присутствует один из оксидов углерода, ядовитый при вдыхании. Выведите формулу этого оксида, если массовая доля углерода в нем составляет 42,86 %. Какой объем (н. у.) занимает 3 моль оксида? Вычислите массу указанного количества газа.

5. Для очистки воды, предназначенной для подачи в систему водопровода, применяют процесс хлорирования. Рассчитайте объем хлора, необходимого для очистки 50 т воды при температуре 23 °С и атмосферном давлении 740 мм рт. ст. Для очистки 1 т H_2O расходуется 7,1 кг Cl_2 .

6. Какой объем занимает 1 моль эквивалентов вещества кислорода при н. у.?

7. Чему равна молярная масса эквивалентов металла, если в его оксиде массовая доля кислорода составляет 60 %?

8. Определите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалентов перманганата калия KMnO_4 , который восстанавливается в реакциях: а) до MnO_2 ; б) до Mn^{2+} ; в) до MnO_4^{2-} .

9. На нейтрализацию 0,471 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 0,644 г гидроксида калия. Определите молярную массу эквивалентов кислоты.

10. В промышленности многие металлы получают восстановлением их соединений водородом. Вычислите массу эквивалентов металла и его оксида, если при восстановлении оксида металла массой 1,2 г образовалась вода массой 0,27 г.

МОДУЛЬ 1

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ АТОМА

1.1. Квантовая модель атома водорода

Атомы являются электронейтральными частицами, состоящими из положительно заряженного ядра и электронов, компенсирующих заряд ядра.

На рубеже XIX и XX вв. атом перестали считать неделимым. После открытия естественной радиоактивности, катодных лучей и электрона были предложены первые модели строения атома.

Согласно модели, предложенной первооткрывателем электрона Дж. Томсоном (1903), атом представляет собой «сферу положительного электричества одинаковой плотности диаметром примерно 10^{-10} м, в которой равномерно распределены отрицательные электроны, нейтрализующие положительный заряд».

Экспериментальную проверку этой гипотезы предпринял английский физик Э. Резерфорд. На основании опытов по рассеянию α -частиц он предложил (1911) так называемую планетарную модель атома — в центре атома имеется положительно заряженное ядро, в котором сосредоточена почти вся масса атома; вокруг ядра по замкнутым орбитам вращаются электроны. Размеры ядра (10^{-14} м) очень малы по сравнению с размерами атома (10^{-10} м). По модели можно было давать количественные прогнозы, совпадающие с данными спектроскопии, но она содержала допущения, противоречившие классической электродинамике.

Главное противоречие заключалось в том, что, двигаясь последовательно от точки к точке своей траектории по орбите, электрон постоянно изменяет направление движения, что, согласно классической электродинамике, должно приводить к непрерывному излучению энергии, уменьшению радиуса орбиты и паде-

нию электрона на ядро за миллионные доли секунды, т. е. атом должен быть неустойчивым. Однако атомы — чрезвычайно устойчивые образования.

Н. Бор (1913) дополнил ядерную модель атома, наложил определенные ограничения на формы движения электрона в атоме, и сформулировал их в виде *постулатов*:

- электрон в атоме может находиться только в стационарных состояниях с дискретными значениями энергии, в которых он не излучает и не поглощает энергию;
- при переходе из одного состояния в другое электрон поглощает или выделяет квант энергии.

Теория Бора имела внутренние противоречия, поскольку, с одной стороны, она обоснована законами классической физики (законами Ньютона и Кулона), с другой — построена на использовании квантовых постулатов (учения Эйнштейна о световых квантах и теории излучения Планка).

В основе современного учения о строении атома лежат представления квантовой механики *о вероятностном характере процессов в микромире и двойственной корпускулярно-волновой природе микрочастиц*: любая микрочастица обладает свойствами и частицы (корпускулы), и волны.

Впервые эта гипотеза была высказана Л. де Бройлем, который предложил уравнение для определения длины λ волны микрообъекта:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где h — постоянная Планка ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с); m — масса микрообъекта (для электрона $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг), v — скорость.

Корпускулярно-волновой дуализм не позволяет указать с одинаковой точностью положение (координату) и скорость перемещения (или импульс p) микрообъекта, что показывает *принцип неопределенности Гейзенберга*:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}; \Delta p_y \Delta y \geq \frac{h}{2\pi}; \Delta p_z \Delta z \geq \frac{h}{2\pi},$$

где Δ — величина, которая характеризует именно физическую неопределенность, а не экспериментальную погрешность, т. е. указывает только на вероятность пребывания микрообъекта в некоторой точке пространства; x, y, z — координаты.

Вследствие таких особенностей электрона его движение в атоме нельзя описать законами классической механики.

Э. Шрёдингер (1926) для описания движения электрона в атоме предложил волновое уравнение, которое носит его имя:

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0,$$

где Ψ — волновая функция, характеризующая вероятность нахождения электрона в определенной области пространства; m — масса электрона; E — полная энергия; U — потенциальная энергия электрона.

Решение уравнения сводится к нахождению волновой функции Ψ и соответствующей ей энергии.

Точное решение уравнения Шрёдингера возможно только для атома Н и водородоподобных атомов, имеющих лишь один электрон.

Уравнение часто записывают в операторной форме:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

где \hat{H} — оператор Гамильтона,

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

Волновая функция Ψ и энергия E электрона в атоме водорода могут быть определены при введении некоторых квантовых чисел n, l, m_l , каждое из которых имеет определенный набор значений.

Волновая функция Ψ является функцией трех пространственных координат (декартовых x, y, z или полярных r, θ, ϕ) (рис. 1.1), поэтому ее при решении разделяют на три составляющие, каждая из которых зависит только от одной переменной. При использовании полярных координат волновая функция электрона принимает вид:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_n(r) \Theta_{n,l}(\theta) \Phi_{l,m_l}(\phi).$$

В этом уравнении $R_n(r)$ является радиальной составляющей, а произведение $\Theta_{n,l}(\theta) \Phi_{l,m_l}(\phi)$ — угловой составляющей волновой функции.

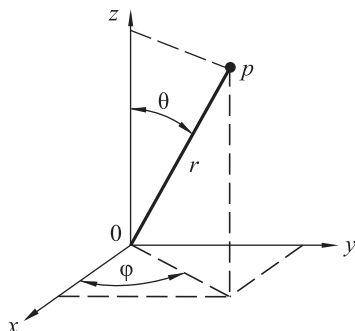


Рис. 1.1. Преобразование декартовых координат в полярные

Радиальная составляющая волновой функции характеризует расстояние, на котором вероятность пребывания электрона в атоме, определяемая квадратом волновой функции Ψ^2 , максимальна, что соответствует максимальной электронной плотности (рис. 1.2).

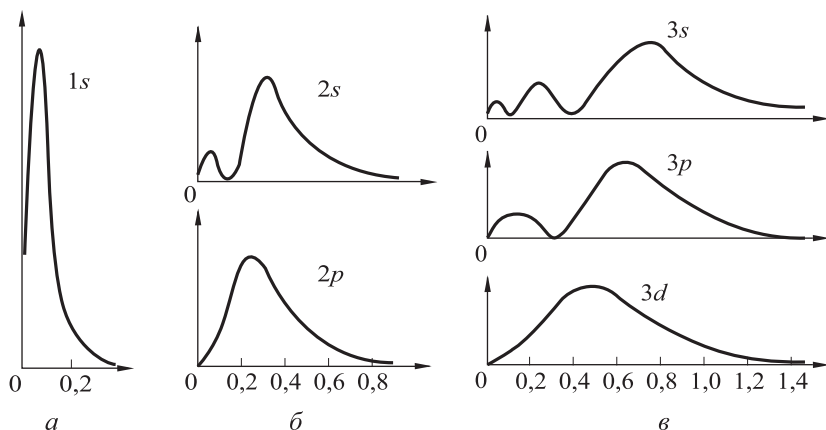


Рис. 1.2. Радиальная составляющая волновой функции Ψ для различных значений n и l (по оси абсцисс — межъядерное расстояние r , нм, по оси ординат — $4\pi r^2 \Psi^2$):

$a - n = 1 : l = 0$; $б - n = 2 : l = 0, l = 1$; $в - n = 3 : l = 0, l = 1, l = 2$

Наличие нескольких разных по величине максимумов на кривой радиальной составляющей волновой функции при $n > 1$ указывает на некоторую вероятность пребывания электрона на более близких к ядру расстояниях.

Угловая составляющая волновой функции определяет форму электронного облака и его ориентацию в пространстве.

Решение, найденное для конкретного набора квантовых чисел n , l и m_l , называется *собственной волновой функцией электрона* и соответствует одной **атомной орбитали (АО)**. Она определяет часть пространства определенной формы и размера, в котором вероятность пребывания электрона максимальна.

1.2. Атомные орбитали

Каждая АО характеризуется своим набором квантовых чисел n , l , m_l .

Главное квантовое число n может принимать значения ряда натуральных чисел от единицы до бесконечности: 1, 2, 3, ..., ∞ . Самое

низкое значение энергии электрона в атоме Н (отрицательное по знаку и наибольшее по абсолютному значению) соответствует значению $n = 1$ и составляет $E_1 = -1312$ кДж/моль. Далее с увеличением значения n энергия каждого уровня возрастает обратно пропорционально n^2 , при $n \rightarrow \infty$ электрон уже не связан с атомом, его потенциальная энергия равна нулю.

Главное квантовое число n определяет допустимые дискретные значения энергии (или энергетических уровней) электрона в атоме и их количество. Кроме того, чем больше значение n , тем более удален электрон от ядра, причем удаление электрона не изменяет формы орбитали. Максимальное значение количества n энергетических уровней соответствует номеру периода в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева (далее по тексту — Периодическая система).

В *многоэлектронных атомах* энергетический уровень с определенным значением главного квантового числа n имеет специальное буквенное обозначение:

Численное значение n	1	2	3	4	5	6
Буквенное обозначение уровня	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>

Орбитальное квантовое число l принимает значения, зависящие от значения главного квантового числа n : 0, 1, 2, 3, ..., $n - 1$. Общее количество значений, принимаемых l , равно n . Например, при $n = 2$ орбитальное квантовое число l принимает два значения: 0 и 1.

Орбитальное квантовое число l определяет орбитальный момент импульса электрона, энергию электрона в многоэлектронном атоме, т. е. энергию подуровня, форму электронного облака, соответствующего данной АО электрона.

Численным значениям l приписывают для удобства пользования буквенное обозначение:

Численное значение l	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение l	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

Для орбиталей с $l \geq 0$ имеется $2l + 1$ способов, которыми орбиталь данной формы может быть ориентирована в пространстве. При $l = 0$ — один способ ориентации; при $l = 1$ — три способа; при $l = 2$ — пять способов ориентации и т. д.

В отсутствие магнитного поля все орбитали с одинаковым значением l вырождены, т. е. неразличимы по энергии. Наложение магнитного поля снимает вырождение орбиталей одинаковой

формы. В этом случае значения углового момента будут различными вдоль разных осей, что соответствует разной ориентации одинаковых по форме орбиталей в пространстве. Количество таких ориентаций во внешнем поле определяет **магнитное квантовое число m_l** .

Магнитное квантовое число m_l принимает значения, зависящие от орбитального квантового числа l : $\{-l, -(l-1), -(l-2), \dots, -1, 0, +1, +2, \dots, +l\}$. Общее количество значений m_l равно $2l + 1$.

Магнитное квантовое число m_l определяет ориентацию орбитального момента, т. е. расположение орбитали в пространстве, количество орбиталей с данным значением l , равным $2l + 1$.

Следовательно, для $l = 0$ имеется одно значение $m_l = 0$ и возможен один способ ориентации; для $l = 1$ имеется три значения $m_l = -1; 0; +1$ и возможны три способа ориентации p -орбиталей вдоль осей x, y, z , условно обозначенные p_x, p_y, p_z и т. д.

Для описания атома Н достаточно трех квантовых чисел, для многоэлектронного атома необходимо ввести четвертое квантовое число — **спиновое квантовое число (спин) m_s** , поскольку электрон обладает собственным магнитным моментом, который квантуется параллельно или противоположно направлению внешнего магнитного поля. Разрешенные значения спинового квантового числа:

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ или } m_s = -\frac{1}{2}.$$

В табл. 1.1 приведены значения квантовых чисел, обозначения соответствующих им АО и их количество для некоторых состояний атома Н.

Электронная формула атома водорода в основном или стабильном состоянии выражается формулой $1s^1$, которой соответствует набор квантовых чисел $\left\{1; 0; 0; +\frac{1}{2}\right\}$ или $\left\{1; 0; 0; -\frac{1}{2}\right\}$. Ее можно также изобразить в виде *электронно-графической диаграммы* (или квантовой ячейки, по Хунду), в которой отдельная орбиталь изображается квадратом, а электрон — стрелкой, направление стрелки условно указывает значение спина: $\uparrow \downarrow$

На рис. 1.3 представлены формы s -, p -, d -, f -орбиталей. Знаки (+) и (–) относятся к значениям угловых составляющих волновых функций, тогда как вероятность нахождения электрона везде положительна.

Таблица 1.1

Квантовые состояния электрона в атоме водорода

Квантовые числа			Атомная орбиталь	
главное n	орбитальное l	магнитное m_l	Обозначение	Количество
<i>Стабильное состояние</i>				
1	0	0	1s	Одна
<i>Возбужденные состояния</i>				
2	0	0	2s	Одна
	1	-1; 0; +1	2p	Три
3	0	0	3s	Одна
	1	-1; 0; +1	3p	Три
	2	-2; -1; 0; +1; +2	3d	Пять
4	0	0	4s	Одна
	1	-1; 0; +1	4p	Три
	2	-2; -1; 0; +1; +2	4d	Пять
	3	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	4f	Семь

Примечание. Спиновое квантовое число $m_s = \pm 1/2$ для всех энергетических уровней.

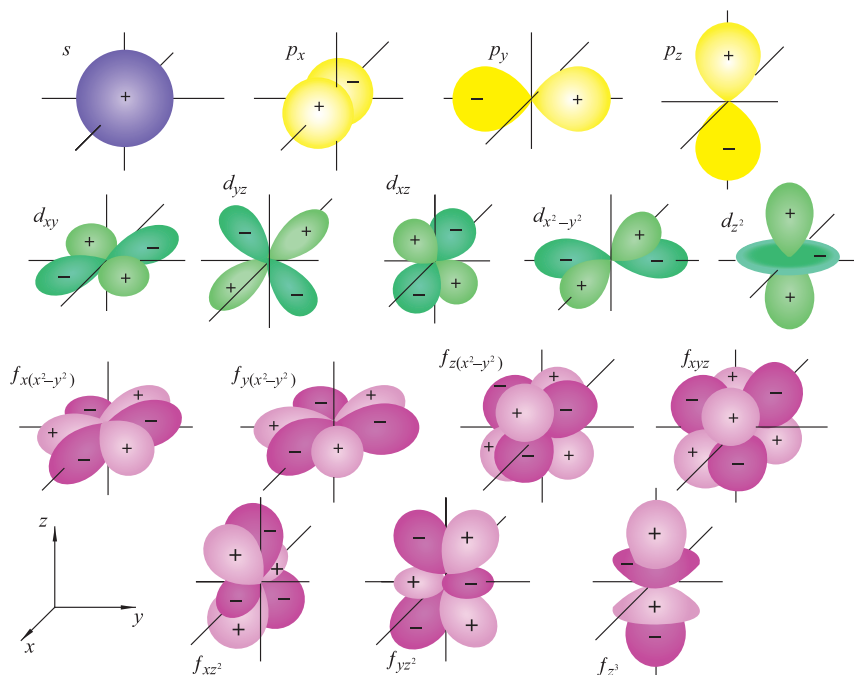


Рис. 1.3. Форма орбиталей

1.3. Строение многоэлектронных атомов

В многоэлектронном атоме состояние каждого электрона характеризуется четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l , m_s . Межэлектронное отталкивание приводит к тому, что энергия электронов с одинаковым значением n , но разными значениями l оказывается различной.

Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в многоэлектронном атоме подчиняется трем основным постулатам: принципу Паули, принципу наименьшей энергии и правилу Хунда.

Согласно **принципу Паули** (иначе — запрет Паули),

в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями четырех квантовых чисел.

Другими словами, на одной орбитали, которая характеризуется определенным набором квантовых чисел n , l , m_l , могут находиться максимум два электрона, которые имеют одинаковые значения квантовых чисел n , l , m_l и различаются значениями спина: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$.

Принцип Паули определяет максимальную емкость отдельной орбитали, на которой может находиться не больше двух электронов, и энергетического уровня, на котором может находиться не больше $2n^2$ электронов, где n — главное квантовое число уровня (табл. 1.2).

Согласно **принципу наименьшей энергии**,

заполнение электронами энергетических уровней и подуровней происходит в порядке возрастания их энергии (полужирным шрифтом выделены отклонения):

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$

Эта последовательность может быть построена по **правилу Клечковского**, в соответствии с которым энергия АО возрастает с увеличением суммы главного n и орбитального l квантовых чисел; при одинаковом значении суммы энергия больше у орбитали, имеющей большее значение n (табл. 1.3).

Правило Клечковского часто называют правилом суммы $n + l$.

Таблица 1.2

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням

Уровень	Подуровень	Квантовые числа			Число электронов	
		главное n	орбитальное l	магнитное m_l	на подуровне	на уровне
1	1s	1	0	0	2	2
2	2s	2	0	0	2	8
	2p	2	1	-1; 0; +1	6	
3	3s	3	0	0	2	18
	3p	3	1	-1; 0; +1	6	
	3d	3	2	-2; -1; 0; +1; +2	10	
4	4s	4	0	0	2	32
	4p	4	1	-1; 0; +1	6	
	4d	4	2	-2; -1; 0; +1; +2	10	
	4f	4	3	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	14	

Примечание. Спинное квантовое число $m_s = \pm 1/2$ во всех случаях.

Таблица 1.3

Значения суммы двух квантовых чисел $n + l$
для некоторых энергетических состояний электрона

Уровень	Подуровень	Квантовые числа		Сумма $n + l$
		главное n	орбитальное l	
<i>K</i>	1s	1	0	1
<i>L</i>	2s	2	0	2
	2p	2	1	3
<i>M</i>	3s	3	0	3
	3p	3	1	4
	3d	3	2	5
<i>N</i>	4s	4	0	4
	4p	4	1	5
	4d	4	2	6
	4f	4	3	7
<i>O</i>	5s	5	0	5
	5p	5	1	6
	5d	5	2	7
	5f	5	3	8
	5g	5	4	9

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены отклонения.

Порядок заполнения АО можно представить также электронно-графической (или энергетической) диаграммой (рис. 1.4).

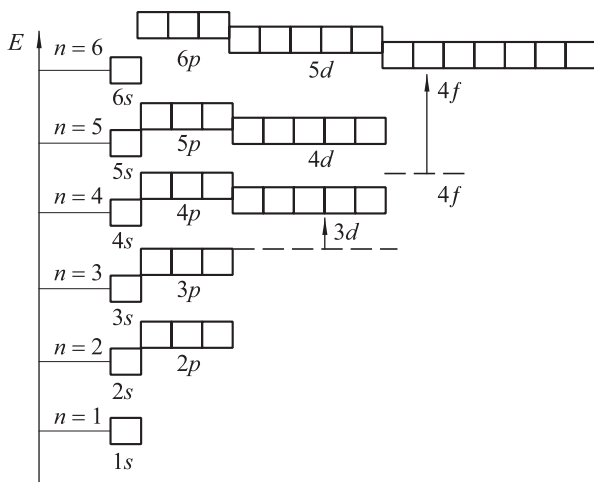


Рис. 1.4. Энергетическая диаграмма многоэлектронного атома

Правило Хунда определяет последовательность заполнения электронами вакантных подуровней в пределах одного уровня:

заполнение электронами энергетических подуровней одного уровня происходит таким образом, чтобы суммарный спин атома был максимальным.

Рассмотрим действие изложенных принципов на конкретном примере. Порядковый номер атома С в Периодической системе — 6, т. е. атом имеет шесть электронов. Первый электрон можно описать набором квантовых чисел $n=1, l=0, m_l=0, m_s=+1/2$ или $\{1; 0; 0; +1/2\}$. В соответствии с принципом наименьшей энергии он занимает энергетический подуровень $1s$ (или атомную $1s$ -орбиталь).

Второй электрон также может занять энергетический подуровень $1s$, но в соответствии с принципом Паули должен иметь другое значение спина и его набор квантовых чисел будет $\{1; 0; 0; -1/2\}$. Такие электроны называют электронами с *антипараллельными* спинами, или *спаренными электронами*. Первые три квантовых числа характеризуют орбиталь и не могут быть изменены, последнее квантовое число m_s исчерпало возможные варианты своих значений. Орбиталь $1s$ заполнена.

Третий электрон должен занять $2s$ -орбиталь с набором квантовых чисел $\{2; 0; 0; +1/2\}$.

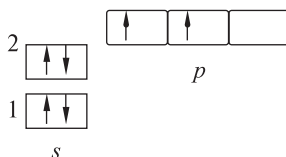
Четвертый электрон займет ту же $2s$ -орбиталь с набором квантовых чисел $\{2; 0; 0; -1/2\}$. И она также окажется заполненной.

Пятый электрон поступит на одну из трех равнозначных по энергии $2p$ -орбиталей, различающихся значениями магнитного квантового числа m_l . Припишем ему набор квантовых чисел $\{2; 1; -1; +1/2\}$.

А у шестого электрона есть несколько возможностей — он может попасть на уже частично заполненную $2p$ -орбиталь, имеющую значение $m_l = -1$, или занять любую из двух совершенно свободных и равнозначных по энергии $2p$ -орбиталей, имеющих значение $m_l = 0$ или $m_l = +1$.

В соответствии с *правилом Хунда* занятие свободной $2p$ -орбитали позволяет электрону сохранить свой спин таким же, как у пятого электрона на другой $2p$ -орбитали, в этом случае спины электронов параллельны и суммарный спин системы из таких двух электронов $\Sigma m_s = 1$. Шестой электрон должен иметь набор квантовых чисел $\{2; 1; 0; +1/2\}$ или $\{2; 1; +1; +1/2\}$

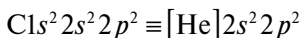
Приведенные рассуждения можно кратко записать в виде электронной формулы атома углерода C — $1s^2 2s^2 2p^2$ или изобразить *электронно-графической диаграммой*:



Электронная формула атома — это краткая запись последовательности заполнения его орбиталей с указанием количества занимающих их электронов.

Заполненные электронами ns - и np -подуровни отвечают конфигурации какого-либо благородного газа: He, Ne, Ar, Kr, Xe.

Электронные формулы атомов принято записывать в сокращенной форме, например:



В табл. 1.4 приведены электронные формулы атомов элементов первых четырех периодов Периодической системы.

Таблица 1.4

Электронные формулы атомов элементов 1–4-го периодов

Порядковый номер элемента Z	Химический элемент	Электронная формула	Порядковый номер элемента Z	Химический элемент	Электронная формула
<i>1-й период</i>			<i>4-й период</i>		
1	H	$1s^1$	19	K	$[\text{Ar}] 4s^1$
2	He	$1s^2$	20	Ca	$[\text{Ar}] 4s^2$
<i>2-й период</i>			21	Sc	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$
3	Li	$[\text{He}] 2s^1$	22	Ti	$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$
4	Be	$[\text{He}] 2s^2$	23	V	$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$
5	B	$[\text{He}] 2s^2 2p^1$	24	Cr	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
6	C	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	25	Mn	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$
7	N	$[\text{He}] 2s^2 2p^3$	26	Fe	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
8	O	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$	27	Co	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$
9	F	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$	28	Ni	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$
10	Ne	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$	29	Cu	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
<i>3-й период</i>			30	Zn	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$
11	Na	$[\text{Ne}] 3s^1$	31	Ga	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$
12	Mg	$[\text{Ne}] 3s^2$	32	Ge	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$
13	Al	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	33	As	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$
14	Si	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	34	Se	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$
15	P	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	35	Br	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$
16	S	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	36	Kr	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6 \equiv [\text{Kr}]$
17	Cl	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$			
18	Ar	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$			

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены отклонения; порядковый номер химического элемента соответствует заряду ядра атома в относительных единицах.

Рассмотренные правила — общие и являются точными для всех химических элементов Периодической системы с порядковыми номерами 1–23.

У атомов хрома ${}_{24}\text{Cr}$ и меди ${}_{29}\text{Cu}$ в четвертом периоде и некоторых более тяжелых атомов в других периодах (Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au) возможны небольшие отклонения в порядке заполнения

ния орбиталей (см. табл. 1.4), так называемые проскоки электронов. Проскоки электронов обусловлены повышенной устойчивостью незаполненных, наполовину заполненных неспаренными электронами или полностью заполненных s -, p -, d -, f -подуровней. Они оказывают некоторое влияние на химические свойства элементов. Так, медь может проявлять степень окисления +1 (Cu_2O), но состояние Cu^{2+} более устойчиво. У хрома наиболее устойчивое состояние в водном растворе Cr^{3+} , а состояние Cr^{1+} практически не реализуется.

Отклонения от порядка заполнения электронами подуровней приведены в различных учебных пособиях и таблицах Периодической системы.

1.4. Периодический закон Д.И. Менделеева и Периодическая система химических элементов

В 1869 г., предвосхитив достижения в области квантовой механики, на основании изучения свойств 63 известных в то время химических элементов, Д.И. Менделеев открыл Периодический закон и создал Периодическую систему. Более того, на основании этого закона ученый весьма точно предсказал свойства еще не открытых элементов — Ga, Sc, Ge.

В современной формулировке **Периодический закон** гласит:

свойства химических элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома элемента.

Периодический закон основан на периодичной повторяемости электронных структур атомов: каждый период начинается с s -элемента, заканчивается p -элементом и может быть математически обоснован волновым уравнением Шрёдингера.

Элементы, имеющие одинаковое строение внешнего энергетического уровня, являются *электронными аналогами*, находятся в одной группе Периодической системы и проявляют близкие химические и физические свойства. Так, Li, Na, K, Rb, Cs находятся в группе 1, имеют одинаковое строение внешнего энергетического уровня ns^1 . Эти металлы называют щелочными; они проявляют близкие химические свойства, например, активно взаимодействуют с водой, образуя щелочи, легко окисляются на воздухе, их активность по группе увеличивается.

Известно много вариантов графического отображения Периодического закона. В настоящем учебном пособии приведены самые распространенные варианты таблиц: короткая форма (короткопериодный вариант), наиболее близкая к оригинальной таблице Менделеева, и полудлиннопериодный вариант, рекомендованный IUPAC (Международным союзом теоретической и прикладной химии).

Во всех вариантах Периодическая система состоит из семи периодов, причем номер периода соответствует значению главного квантового числа внешнего энергетического уровня атома. Также выделены отдельные столбцы *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов, т. е. элементов, у которых электроны заполняют *s*-, *p*-, *d*- или *f*-подуровни, согласно принципу наименьшей энергии. Эти блоки элементов имеют сходные химические свойства. Во всех вариантах Периодической системы проявляется «диагональное правило» — все элементы левее условной диагонали $B - Si - As - Te - At$ являются металлами, правее — неметаллами, причем металлический характер свойств усиливается справа налево и сверху вниз.

В короткой форме Периодической системы, состоящей из восьми групп, выделяют главные группы элементов, обозначаемые буквой А, например IA, IIA, ..., VIIA, и побочные, которые обозначают буквой В: IB, IIB, ..., VIIIB.

В полудлинном варианте Периодической системы используется сплошная нумерация групп — от 1 до 18, в длиннопериодном — от 1 до 32. Так, группа IIIA, в которой находятся В, Al, Ga, In, Та, в полудлинном варианте Периодической системы обозначается как группа 13. Наиболее распространен полудлинный вариант Периодической системы, состоящий из 18 групп, который в настоящее время называется *длинным*.

Группы 1 и 2 (или IA и IIA) содержат *s*-элементы, электронные формулы внешних энергетических уровней которых записываются как ns^1 и ns^2 соответственно.

Группы 3–12 (или IIIB–IIB) больших периодов, начиная с 4-й, содержат *d*-элементы, у которых заполняется электронами предвнешний *d*-подуровень. Их электронные формулы по мере заполнения *d*-подуровня можно записать как от $\{(n-1)d^1ns^2\}$ (группа 3) до $\{(n-1)d^{10}ns^2\}$ (группа 12).

В группе 3 шестого и седьмого периодов находятся *f*-элементы, у которых заполняется в шестом периоде *4f*-подуровень (так называемые лантаниды, или лантаноиды), в седьмом периоде *5f*-подуровень (актиниды, или актиноиды). Обычно лантаниды и актиниды записывают отдельной строкой в нижней части таблицы.

Группы 13–18 (или IIIA–VIIIA) содержат *p*-элементы; электронные формулы их внешних энергетических уровней соответствуют изменению от $\{ns^2np^1\}$ (группа 13) до $\{ns^2np^6\}$ (группа 18).

Свойства атомов элементов, определяемые электронной структурой атома, изменяются, как и сами электронные структуры, периодически.

1.5. Периодические свойства атомов

Химические свойства элементов определяются свойствами их атомов, которые обусловлены в основном электронными структурами, точнее, структурами внешних электронных оболочек, электроны которых принимают участие в химических реакциях.

Свойства элементов, как и электронные структуры их атомов, проявляют явную периодическую зависимость от заряда ядра атома элемента.

Наиболее важными свойствами, имеющими особое значение при объяснении или предсказании химического поведения элементов и образуемых ими соединений, являются:

- радиус атома;
- энергия (или потенциал) ионизации;
- энергия сродства атома к электрону;
- электроотрицательность атомов;
- степень окисления ионов и некоторые другие.

Важнейшая характеристика атома — его размер, однако радиус атома не может быть точно определен вследствие волновой природы электрона и вероятностного характера его нахождения на определенном расстоянии от ядра.

Орбитальный радиус атома рассчитывают из радиальной составляющей волновой функции по положению максимума электронной плотности.

Радиус атома и иона определяют по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах из экспериментальных спектроскопических измерений.

Энергетическими характеристиками атома, определяющими способность удерживать принадлежащие атому электроны или присоединять новые, являются *энергия ионизации* и *энергия сродства к электрону*.

Энергия ионизации I — это минимальная энергия, которую необходимо затратить для отрыва от нейтрального атома электрона.

рона с образованием положительного иона (катиона), так называемая первая энергия ионизации. Последующему отрыву второго, третьего и последующих электронов соответствуют вторая, третья и т. д. энергия ионизации, которая, разумеется, увеличивается, поскольку увеличивается заряд иона. Энергия ионизации выражается в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электронвольтах на 1 атом (эВ/атом). Значение энергии ионизации, эВ, численно равно потенциалу ионизации, В. Кривые на рис. 1.5 и 1.6 имеют отчетливо выраженный периодический характер, радиусы атомов по периоду уменьшаются, по группе — увеличиваются, что определяет

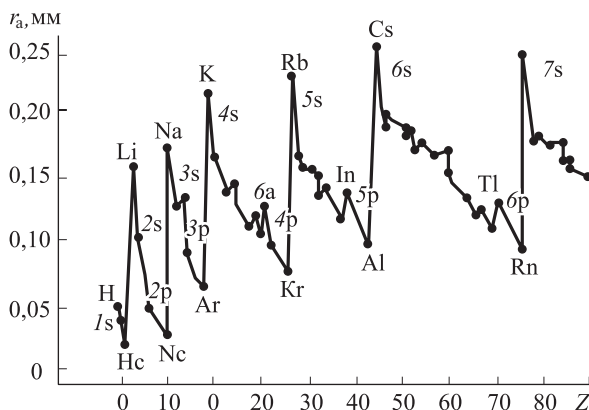


Рис. 1.5. Изменение радиусов атомов элементов в зависимости от значения заряда Z ядра атома

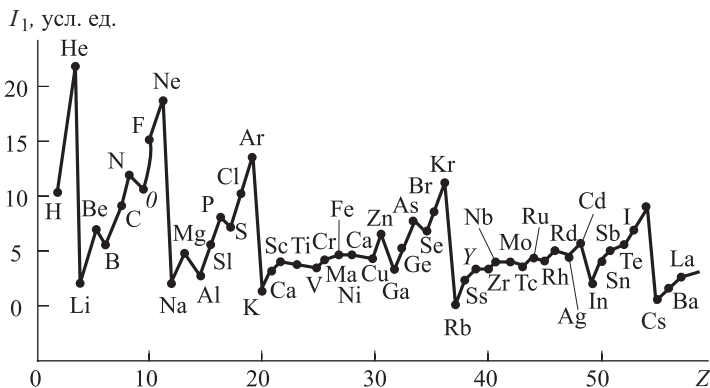


Рис. 1.6. Изменение энергии ионизации в зависимости от значения заряда Z ядра атома

обратное изменение энергии ионизации, которая по периоду увеличивается, по группе — уменьшается.

Однако по периоду с увеличением заряда Z ядра энергия ионизации возрастает не монотонно: первый разрыв наблюдается при переходе от элемента с электронной структурой внешнего уровня ns^2 (например, Ве во втором периоде) к элементу с формулой np^1 (В в этом же периоде). Второй разрыв — от орбитали с максимальным количеством непарных электронов, обладающей повышенной стабильностью, к появлению электронной пары, например, во втором периоде энергия ионизации атома N ($2s^2 2p^3$) больше, чем атома O ($2s^2 2p^4$) (табл. 1.5).

Легче всего удалить электрон из атомов щелочных металлов, имеющих на внешней АО по одному валентному электрону, труднее всего — из атомов благородных газов, обладающих замкнутой электронной структурой $ns^2 np^6$.

Объяснить отмеченные закономерности можно с помощью представлений об эффектах экранирования ядра и взаимного отталкивания электронов, заполняющих одну и ту же орбиталь.

Эффект экранирования ядра обусловлен электронами внутренних заполненных слоев, которые, заслоняя ядро, ослабляют притяжение к нему внешнего электрона. Так, при переходе от Ве к В, несмотря на увеличение заряда ядра, энергия ионизации атомов уменьшается вследствие ослабления притяжения к ядру $2p$ -электрона атома В за счет экранирующего действия $2s$ -электронов. Экранирование ядра возрастает с увеличением количества внутренних электронных слоев. Поэтому в подгруппах s - и p -элементов наблюдается тенденция к уменьшению энергии ионизации атомов (см. табл. 1.5).

Уменьшение энергии ионизации от N к O объясняется *взаимным отталкиванием* двух электронов одной и той же $2p$ -орбитали.

Эти же эффекты экранирования и взаимного отталкивания электронов одной АО объясняют периодический характер изменения по периоду радиусов атомов (см. рис. 1.5).

В подгруппах увеличение радиуса атомов и уменьшение энергии ионизации элементов также происходит не монотонно. Для объяснения привлекается представление о проникновении электронов к ядру. Электрон любой орбитали определенное время находится в области, близкой к ядру (рис. 1.7). Иными словами, внешние электроны проникают к ядру через слои внутренних электронов. Степень проникновения электронов при одном и том же главном квантовом числе наибольшая для s -электрона, меньше — для p -электрона, еще меньше — для d -электрона.

Таблица 1.5

**Энергетические характеристики атомов элементов
1—4-го периодов**

Порядковый номер элемента Z	Элемент	Первая энергия ионизации I_1 , кДж/моль	Энергия сродства к электрону E , кДж/моль	Электроотри- цательность χ
1	H	1312,0	72,76	2,2
2	He	2372,3	0	—
3	Li	520,3	59,8	0,98
4	Be	899,5	0	1,57
5	B	800,6	27	2,04
6	C	1086,4	122,3	2,55
7	N	1402,3	7	3,04
8	O	1314,0	141	3,44
9	F	1681,0	327,9	3,98
10	Ne	2080,7	0	—
11	Na	495,8	52,7	0,93
12	Mg	737,7	0	1,31
13	Al	577,6	44	1,61
14	Si	786,5	133,6	1,9
15	P	1011,8	71,7	2,19
16	S	999,6	200,4	2,58
17	Cl	1251,1	348,8	3,16
18	Ar	1520,5	0	—
19	K	418,9	48,36	0,82
20	Ca	589,8	0	1,0
21	Sc	631,0	0	1,36
22	Ti	658,0	20	1,54
23	V	650,0	50	1,63
24	Cr	652,8	64	1,66
25	Mn	717,4	0	1,55
26	Fe	759,4	24	1,83
27	Co	758,0	70	1,88
28	Ni	736,7	111	1,91
29	Cu	745,5	118,3	2,0
30	Zn	906,4	0	1,65
31	Ga	578,8	29	1,81
32	Ge	762,2	120	2,01
33	As	944,0	77	2,18
34	Se	940,9	194,9	2,55
35	Br	1139,9	324,6	2,96
36	Kr	1350,8	0	3,0

Примечание. Полужирным шрифтом выделены отклонения.

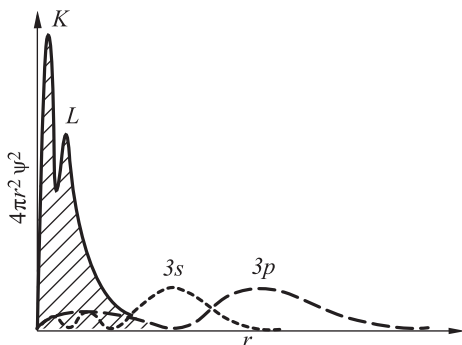


Рис. 1.7. Радиальная составляющая волновой функции

В подгруппах *d*-элементов радиусы атомов с увеличением заряда ядра увеличиваются, однако радиусы атомов *d*-элементов пятого и шестого периодов данной подгруппы примерно одинаковы. Это объясняется проявлением эффекта проникновения внешних *s*-электронов под экран из *d*- и *f*-электронов и называется *f*-сжатием, или лантаноидным сжатием.

В табл. 1.6 приведены некоторые характеристики элементов группы 4. Практически одинаковые радиусы атомов Zr и Hf определяют близость их физических и химических свойств.

Таблица 1.6

Общая характеристика элементов группы 4

Элемент	Электронная формула	Радиус атома r_a , нм	Первая энергия ионизации I_1 , кДж/моль	Электроотрицательность χ	Степень окисления (в скобках — менее устойчивая)
₂₂ Ti	[Ar] 3d ² 4s ²	0,145	658,99	1,54	0, +4, +3, (+2)
₄₀ Zr	[Kr] 4d ² 5s ²	0,160	639,70	1,33	0, +4, +3, (+2)
₇₂ Hf	[Xe] 5d ² 6s ²	0,159	658,03	1,3	0, +4, +3, (+2)

Энергия сродства к электрону E — это энергия, выделяющаяся при захвате электрона атомом, или энергия, которую нужно затратить для отрыва электрона от отрицательно заряженного иона.

Например, присоединение электрона к атому фтора $F + e \rightarrow F^-$ сопровождается выделением энергии $E = -327$ кДж/моль.

Очевидно, что сродство к электрону атома F равно по значению и противоположно по знаку энергии ионизации фторид-иона, затрачиваемой на отрыв электрона: $F^- \rightarrow F + e, -E = I = +327$ кДж/моль.

Экспериментальные методы определения сродства к электрону более сложны и менее надежны, чем методы определения энергии ионизации. Наиболее перспективными методами определения сродства к электрону являются спектрометрические методы. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов. Для некоторых элементов оно близко к нулю, что означает отсутствие устойчивого отрицательного иона.

Электроотрицательность χ характеризует способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании химической связи. Понятие электроотрицательности введено Л. Полингом, он же предложил метод ее оценки по термохимическим данным. Электроотрицательность элементов определяется, с одной стороны, способностью свободного атома удерживать свои валентные электроны, что характеризуется энергией ионизации, с другой — способностью атома притягивать дополнительные электроны, что характеризуется сродством к электрону. Поэтому электроотрицательность часто рассматривают как функции этих двух видов энергии.

Электроотрицательность элемента не является постоянной характеристикой его атомов в различных молекулах, а зависит от валентного состояния его атома и соседних атомов или групп атомов. Но взаимные отношения электроотрицательностей атомов различных элементов сохраняются (электроотрицательность атома F в любом случае больше, чем атома Na).

Существует несколько шкал электроотрицательности: по Полингу, по Сандерсону, по Оллреду и Рохову, по Малликену и др. Например, метод расчета χ , предложенный Р. Малликеном, основан на измерении значений энергии ионизации и сродства к электрону: чем больше сумма $I + E$, тем больше χ .

Электроотрицательность элемента также является периодической функцией заряда ядра атома — в каждом периоде Периодической системы электроотрицательность возрастает слева направо, а в каждой группе, как правило, уменьшается сверху вниз. Наибольшую электроотрицательность имеет атом F, наименьшую — атомы щелочных металлов.

В целом атомы элементов, имеющие большую электроотрицательность, имеют и большие значения энергии ионизации и сродства к электрону (см. табл. 1.5, 1.6).

Непериодических свойств атомов известно совсем немного. К ним относятся: монотонно возрастающий заряд ядра атома и его

масса, радиоактивные свойства (они зависят от свойств атомных ядер), частота характеристических рентгеновских спектров (они также зависят от заряда ядра) и некоторые другие.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Приведите значения всех квантовых чисел для атомной орбитали $3d$.

2. Приведите возможные варианты квантовых чисел n и l , у которых $n + l = 5$. Определите последовательность заполнения энергетических подуровней.

3. Определите химический элемент по электронной формуле его валентных электронов $3s^2 3p^3$, составьте полную электронную формулу атома элемента, укажите значения главного n и орбитального l квантовых чисел валентных электронов. О каких применениях соединений этого элемента вам известно?

4. Напишите электронную формулу атома меди в стабильном и возбужденном состояниях, изобразите электронно-графические диаграммы атома в этих состояниях. Какова экологическая роль меди в природе? Приведите примеры.

5. Определите, у какого химического элемента сильнее выражены металлические свойства: а) Na или Cs; б) K или Cr; в) Rb или Ag. Дайте обоснованный ответ.

6. Объясните, чем вызвано изменение первой энергии ионизации (эВ) в ряду элементов: Al (5,981), Si (8,149), P (10,55). Составьте электронные формулы атомов элементов; укажите характер химических свойств простых веществ, образованных атомами этих элементов.

7. Укажите значения четырех квантовых чисел для электронов внешнего энергетического уровня атома серебра; изобразите АО валентных электронов. В чем состоят положительная и отрицательная роль соединений серебра?

8. Найдите среди приведенных характеристик те, которые закономерно изменяются в главных подгруппах с увеличением заряда ядра:

- а) уменьшается радиус атомов;
- б) уменьшаются энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность;
- в) увеличиваются энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность;
- г) усиливаются восстановительные и ослабевают окислительные свойства простых веществ элементов.

9. Пользуясь Периодической системой, на основании теории строения атома дайте сравнительную характеристику элементов хлора и марганца (приведите максимальное значение главного квантового числа, напишите электронные формулы, укажите химический характер простых веществ элементов, приведите значения возможных степеней окисления). Назовите соединения хлора и марганца, имеющие широкое практическое применение в быту.

10. Уменьшение содержания некоторого простого вещества вблизи земной поверхности грозит экологической катастрофой. Известно, что относительная плотность этого вещества по оксиду серы (IV) равна 0,6; другое простое вещество, образованное этим же элементом, имеет относительную плотность по тому же оксиду 0,4. Определите элемент.

Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. Характеристика химической связи

Учение о строении вещества объясняет причины многообразия химических веществ, которые образуются в результате возникновения химической связи между атомами. Химическая связь может возникать не только между отдельными атомами, но и между молекулами или ионами. Новое вещество будет устойчиво, если его энергия меньше энергии исходных веществ.

Современные теории химической связи основаны на предположении, что при ее образовании электронная плотность между ядрами возрастает.

Химическая связь — это взаимодействие между изолированными атомами, приводящее к образованию устойчивых систем — молекул, ионов, кристаллов, комплексов и др. Химическая связь имеет электрическую природу, является результатом проявления электростатических сил притяжения и отталкивания между электронами и ядрами атомов, сопровождается уменьшением энергии связанных атомов по сравнению с энергией изолированных атомов (рис. 2.1).

Поскольку электроны обладают волновыми свойствами, условием образования химической связи является наличие у электронов атомов, образующих связь, антипараллельных спинов. Перекрывание электронных облаков приводит к возрастанию электронной плотности между ядрами атомов.

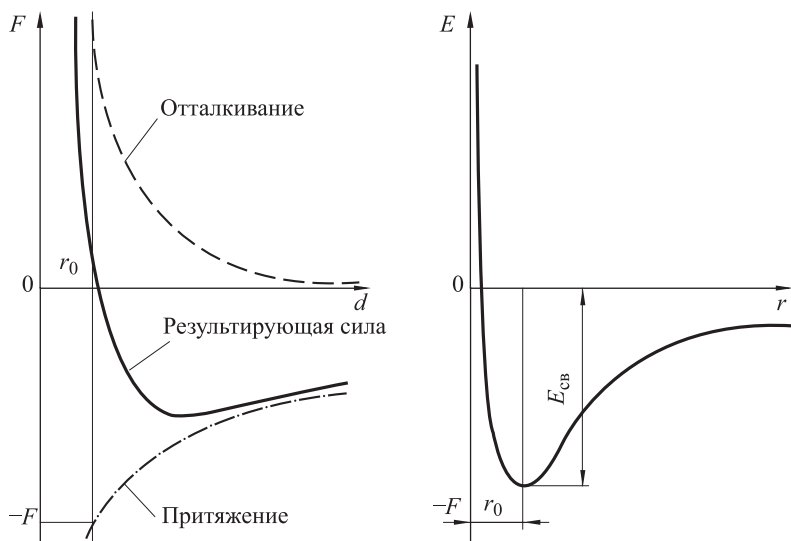


Рис. 2.1. Изменение сил взаимодействия F и потенциальной энергии E с расстоянием r между ядрами атомов

Положение минимума r_0 на кривой потенциальной энергии определяет расстояние между центрами атомов, т. е. длину связи.

Химическая связь характеризуется *энергией* $E_{св}$, *длиной связи* r и *углом*, который образуют условные линии, исходящие из центра атома в направлении центров других атомов (табл. 2.1).

В 1916 г. американский химик Г.Н. Льюис высказал идею о том, что химическая связь образуется двумя электронами, причем в большинстве молекул вокруг каждого атома должно находиться восемь электронов (правило октета Льюиса), или четыре пары, одни из которых могут принадлежать данному атому, а другие являются общими для двух атомов, образующих связь.

Наглядные изображения молекул, в которых электроны неподеленных и общих пар указываются точками, называются *электронными формулами Льюиса*. Если общую пару электронов заменить валентной чертой, то получим графические формулы Льюиса:

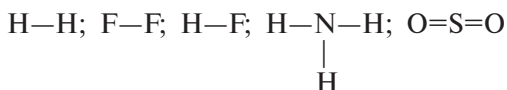


Таблица 2.1

Количественные характеристики химических связей

Химическая связь	Энергия связи $E_{\text{св}}$, кДж/моль	Длина связи $d_{\text{св}}$, пм	Молекула вещества	Угол между связями, град	Геометрическая форма молекулы
H—H	436	74	H ₂	—	Линейная
H—F	536	100	HF	—	
H—Cl	432	127	HCl	—	
H—O	460	96	H ₂ O	104,5	Угловая
H—C	412	109	CH ₄	109,5	Тетраэдр
C—C	348	155	C ₂ H ₆	109,5	Пространственная (два тетраэдра, соединенные центрами)
C=C	635	134	C ₂ H ₄	120	Плоская
C≡C	830	120	C ₂ H ₂	—	Линейная

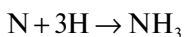
Модели Льюиса графически просты и понятны, но они не объясняют механизм образования связей, так как основаны на известном составе частицы.

К основным типам химической связи относятся *ковалентная*, *ионная* и *металлическая*. Они отличаются характером распределения электронной плотности между атомами, вступающими в связь, что определяет различия в физических и химических свойствах веществ.

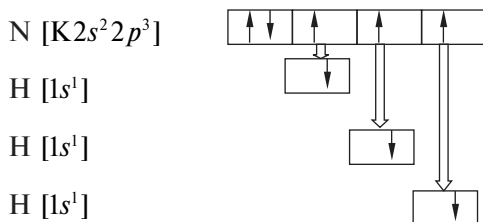
2.2. Ковалентная связь

Ковалентная связь считается универсальным типом химической связи. Различают три механизма образования ковалентной связи — обменный, донорно-акцепторный, дативный.

При **обменном механизме** каждый атом предоставляет в общее пользование по одному электрону, причем спины электронов должны быть противоположными, или, иначе говоря, антипараллельными. Например, при образовании молекулы аммиака из атомов



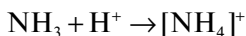
три p -орбитали атома N, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с s -орбиталями трех атомов H:



В результате спаривания электронов в областях перекрывания АО появляются три пары электронов, связывающих атомы в молекулу.

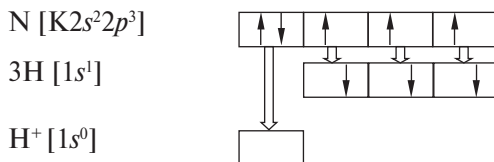
По **донорно-акцепторному механизму** перекрываются свободная орбиталь одного атома с орбиталью другого атома, на которой имеется неподеленная пара электронов, поступающая в общее пользование.

По донорно-акцепторному механизму происходит, например, образование комплексного иона $[\text{NH}_4]^+$ по реакции



Донором электронной пары является атом N в молекуле NH_3 , который предоставляет ее в общее пользование иону H^+ , имеющему свободную орбиталь и выполняющему роль акцептора.

В образовавшемся ионе $[\text{NH}_4]^+$ все четыре ковалентные связи N—H равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования:



С позиций донорно-акцепторного механизма можно объяснить формирование разнообразных комплексов, например $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и др.

Дативный механизм образования связи проявляется в молекулах, атомы которых, кроме s - и p -орбиталей, содержат d -орбитали, иногда выступающие в роли и донора, и акцептора электронных пар. Примером проявления дативного механизма является образование молекулы Cl_2 . Два атома Cl, имеющие электронную формулу

$[\text{Ne}]3s^23p^53d^0$, соединяются в молекулу хлора Cl_2 по обменному механизму, объединяя свои неспаренные $3p$ -электроны. Кроме того, возможно перекрывание $3p$ -орбитали одного атома Cl , на которой имеется пара электронов, и вакантной $3d$ -орбитали другого атома Cl , а также наоборот — перекрывание $3p$ -орбитали второго атома Cl , на которой имеется пара электронов, и вакантной $3d$ -орбитали первого атома Cl . Проявлением дативного механизма объясняют увеличение энергии связи в молекуле хлора ($E_{\text{св}} = 243$ кДж/моль) по сравнению с молекулой фтора ($E_{\text{св}} = 159$ кДж/моль), в которой ковалентная связь образуется только по обменному механизму.

Ковалентная связь обладает такими свойствами, как насыщаемость, направленность, кратность.

Насыщаемость ковалентной связи определяется количеством неспаренных электронов в стабильном или возбужденном состоянии атома, участвующих в образовании связи.

Направленность ковалентной связи определяется различной формой АО и их перекрыванием в направлении наибольшей электронной плотности, что определяет различную геометрическую форму молекул.

Под **кратностью** связи понимается количество электронных пар, соединяющих два атома. Например, связь атомов N в молекуле N_2 осуществляется тремя парами электронов $\text{N}\equiv\text{N}$, т. е. кратность связи равна трем.

Современные теории ковалентной связи основаны на квантово-механическом описании состояния электрона в молекуле.

Уравнение Шрёдингера для молекулы записывается в виде

$$\hat{H}\Psi_{\text{мол}} = E\Psi_{\text{мол}},$$

где $\Psi_{\text{мол}}$ — волновая функция молекулы.

Аналитическое решение уравнения Шрёдингера для молекулы невозможно по тем же причинам, что и для многоэлектронных атомов. Оно имеет точное решение для молекулярного иона H_2^+ , который состоит из двух протонов и одного электрона. Между двумя протонами действуют силы отталкивания, между протоном и каждым ядром — силы притяжения. Частица H_2^+ образуется в том случае, если взаимное отталкивание протонов будет компенсировано их притяжением к ядру. Это возможно, если электронная плотность расположена между ядрами — в области связывания. В противном случае электрон находится в области антисвязывания, или разрыхления, и частица не образуется.

Приближенные методы решения уравнения Шрёдингера различаются по способу формирования волновой функции молекулы из волновых функций электронов отдельных атомов.

Рассмотрим два метода, позволяющие объяснить механизм образования химической связи и некоторые свойства молекул: метод молекулярных орбиталей (ММО) и метод валентных связей (МВС).

2.3. Метод молекулярных орбиталей

Согласно методу молекулярных орбиталей (МО), разработанному Р.С. Маллиkenом и Ф. Хундом,

каждый электрон в молекуле находится в поле ядер и электронов всех атомов, образующих молекулу, и его состояние характеризуется волновой функцией Ψ , называемой молекулярной орбиталью.

Самым простым способом формирования волновой функции МО является *линейная комбинация волновых функций АО*.

Если в поле двух атомных ядер А и В находится один электрон, он может находиться то у одного ядра, то у другого, и его состояние описывают двумя волновыми функциями МО Ψ и Ψ^* , которые образуются линейной комбинацией (сложением и вычитанием) волновых функций АО:

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B; \quad \Psi^* = \Psi_A - \Psi_B.$$

Молекулярная орбиталь Ψ называется *связывающей* (Ψ), если она отвечает повышению электронной плотности в области между ядрами и тем самым усилению их притяжения, и *разрыхляющей* (Ψ^*), если электронная плотность снижается между ядрами и увеличивается за ядрами, что эквивалентно усилению отталкивания ядер. *Энергия связывающей МО ниже энергии исходной АО, энергия разрыхляющей МО выше энергии исходной АО.*

Симметрия молекулярных орбиталей относительно линии связывания приводит к образованию σ -МО; в направлении, перпендикулярном линии связывания, — π -МО. При перекрывании d -орбиталей образуются МО разного типа: σ -, π -, δ -МО, обладающие разной симметрией относительно плоскости, в которой располагаются атомы. Заполнение МО электронами происходит в соответствии с принципом Паули, правилом Хунда, принципом

наименьшей энергии. Образование связывающих и разрыхляющих МО при комбинации атомных s - и p -орбиталей иллюстрирует рис. 2.2.

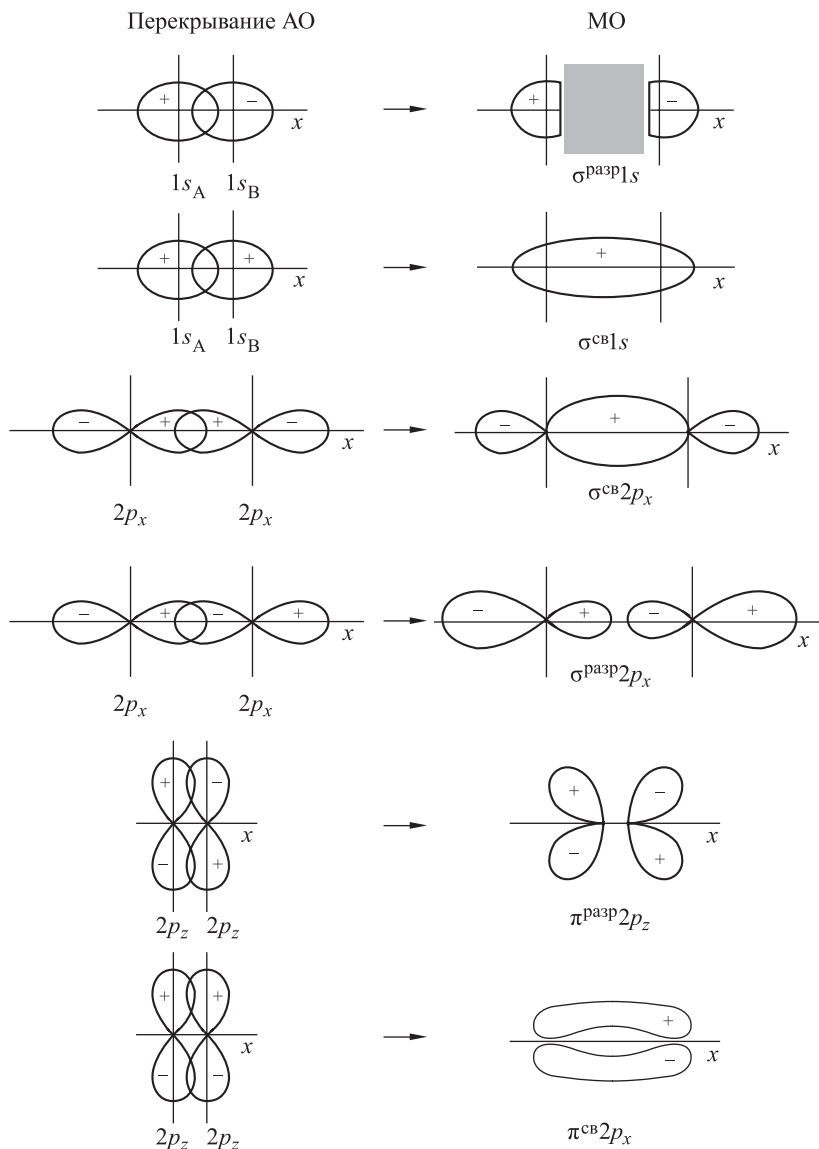


Рис. 2.2. Образование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей

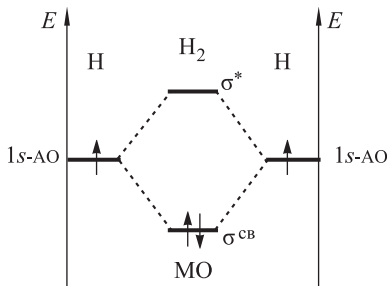


Рис. 2.3. Энергетическая диаграмма молекулы H_2 (звездочкой отмечена разрыхляющая МО)

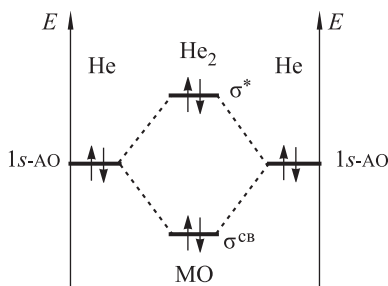


Рис. 2.4. Энергетическая диаграмма молекулы He_2 , подтверждающая невозможность ее существования

Перекрытие s -орбиталей приводит к образованию двух МО: σ_s^{cb} — связывающей и $\sigma_s^{разп}$ — разрыхляющей (часто обозначаемой σ^*), перекрытие p -орбиталей — к образованию шести МО разной симметрии. Из двух p -орбиталей взаимодействующих атомов, направленных вдоль линии связи, например, оси x , образуются связывающая $\sigma_{p_x}^{cb}$ и разрыхляющая $\sigma_{p_x}^*$ орбитали; вдоль осей y и z соответственно связывающие $\pi_{p_y}^{cb}$ и $\pi_{p_z}^{cb}$ и разрыхляющие $\pi_{p_y}^*$ и $\pi_{p_z}^*$ МО.

Электронную конфигурацию молекулы водорода H_2 можно изобразить в виде энергетической диаграммы (рис. 2.3) или электронной формулы.

Электронная формула молекулы водорода H_2 записывается как $[\sigma_{(1s)}]^2$ или $[(\sigma_{1s})^2]$ (см. рис. 2.3). Заполнение связывающей МО σ_{1s} приводит к повышению электронной плотности между ядрами и определяет существование молекулы H_2 . Согласно ММО, можно обосновать возможность существования молекулярного иона H_2^+ , электронная формула которого запишется как $[(\sigma_{1s})^1]$, и невозможность существования молекулы He_2 , поскольку в последнем случае заполнение связывающей и разрыхляющей σ_{1s} -орбиталей двумя электронами не приводит к изменению энергии изолированных атомов: $[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2]$ (рис. 2.4).

Существование инертных газов в виде одноатомных молекул объясняет ММО тем, что их атомы имеют полностью заполненные электронами энергетические подуровни ns^2np^6 .

Область перекрытия атомных орбиталей уменьшается в ряду $\sigma > \pi > \delta$, что приводит к уменьшению расщепления молекулярных энергетических уровней (рис. 2.5) и определяет изменение порядка заполнения σ - и π -МО в молекулах.

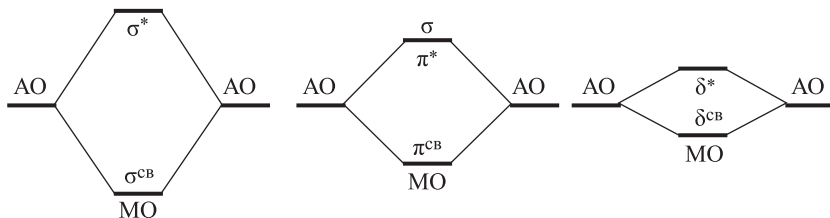


Рис. 2.5. Уменьшение степени расщепления энергетических уровней в ряду $\sigma > \pi > \delta$

Для гомоядерных двухатомных молекул второго и последующих периодов, например O_2 , F_2 , Ne_2 и их электронных аналогов, у которых на p -подуровнях атомов имеются *электронные пары* с антипараллельными значениями спинов, *последовательность заполнения МО*, образующихся при расщеплении p -АО, следующая (рис. 2.6, а):

$$(\sigma_{1s}) < (\sigma_{1s}^*) < (\sigma_{2s}) < (\sigma_{2s}^*) < (\sigma_{2p_x}) < (\pi_{2p_z}) = (\pi_{2p_y}) < (\pi_{2p_z}^*) = (\pi_{2p_y}^*) < (\sigma_{2p_x}^*) \dots$$

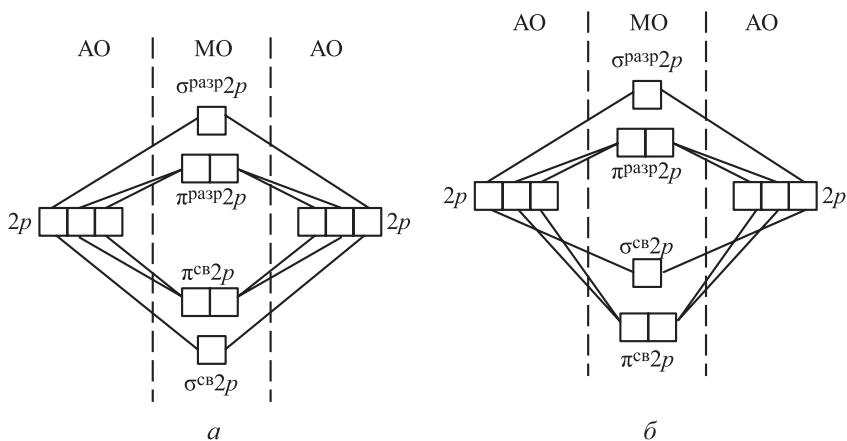


Рис. 2.6. Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей гомоядерных молекул второго периода

Для гомоядерных двухатомных молекул второго и последующих периодов, например B_2 , C_2 , N_2 и их электронных аналогов, у которых на p -подуровнях атомов находятся *непарные электроны* с одинаковыми значениями спинов, *последовательность заполнения МО*, образующихся при расщеплении p -АО (полу жирным шрифтом выделены отличия от варианта, показанного на рис. 2.6, а), следующая (рис. 2.6, б):

$$(\sigma_{1s}) < (\sigma_{1s}^*) < (\sigma_{2s}) < (\sigma_{2s}^*) < (\pi_{2p_z}) = (\pi_{2p_y}) < (\sigma_{2p_x}) < (\pi_{2p_z}^*) = (\pi_{2p_y}^*) < (\sigma_{2p_x}^*) \dots$$

Рассмотрим с позиций ММО образование молекул N_2 и O_2 .

Запишем электронные формулы атомов в основном состоянии:

$$N [1s^2 2s^2 2p^3] \text{ или } [K 2s^2 2p^3]$$

$$O [1s^2 2s^2 2p^4] \text{ или } [K 2s^2 2p^4]$$

Образование молекул N_2 и O_2 и их электронные формулы можно представить следующим образом:

$$N_2 : N [K 2s^2 2p^3] + N [K 2s^2 2p^3] \rightarrow$$

$$\rightarrow N_2 [KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2]$$

$$O_2 : O [K 2s^2 2p^4] + O [K 2s^2 2p^4] \rightarrow$$

$$\rightarrow O_2 [KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1]$$

В молекуле N_2 все МО заполнены электронными парами. В молекуле O_2 имеются два электрона с одинаковыми спинами на двух разрыхляющих π^* МО.

Наличие неспаренных электронов определяет *парамагнитные свойства* молекулы O_2 , которые становятся особенно заметными, если его охладить до жидкого состояния ($T_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$). Молекулы парамагнетиков обладают собственным магнитным моментом, обусловленным внутренним движением зарядов. При отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты молекул ориентированы беспорядочно, поэтому установленное ими результирующее магнитное поле равно нулю. Равен нулю и суммарный магнитный момент вещества. Если вещество поместить во внешнее магнитное поле, то под его действием магнитные моменты молекул приобретают преимущественную ориентацию в одном направлении и вещество намагничивается — его суммарный магнитный момент становится отличным от нуля.

Молекулы диамагнетиков не имеют собственных магнитных моментов и при внесении в магнитное поле намагничиваются слабо.

Парамагнетиками являются все вещества, состоящие из химических частиц с нечетным количеством электронов, например молекулы B_2 , NO , молекулярные ионы N_2^+ , N_2^- и др.

Большинство веществ, молекулы которых содержат четное количество электронов, обладают *диамагнитными свойствами* (N_2 , CO).

Химические частицы, имеющие неспаренные электроны на внешних орбиталях, называют *радикалами*. Они обладают парамагнетизмом и высокой реакционной способностью. Неорганические радикалы с локализованными неспаренными электронами, например ($\cdot\text{HO}$), ($\cdot\text{NH}_2$), обычно короткоживущие. Они образуются при фотолизе, радиоллизе, пиролизе, электролизе. Для их стабилизации используют низкие температуры. Короткоживущие радикалы — промежуточные частицы во многих реакциях, особенно цепных и каталитических.

В методе молекулярных орбиталей используется понятие *порядок связи* (n), который определяется как разность между количеством электронов на связывающих МО и количеством электронов на разрыхляющих МО, поделенная на количество атомов, образующих связь.

Для двухатомных молекул порядок связи

$$n = \frac{N - N^*}{2},$$

где N — количество электронов на связывающих МО, N^* — количество электронов на разрыхляющих МО.

Для молекулы H_2 порядок связи $n = \frac{2-0}{2} = 1$, для молекулярного иона водорода H_2^+ порядок связи $n = \frac{1-0}{2} = 0,5$, для He_2 $n = \frac{2-2}{2} = 0$, что подтверждает невозможность существования молекулы He_2 .

Порядок связи в молекуле N_2 , у которой имеется избыток шести электронов на связывающих МО: $n = \frac{6-0}{2} = 3$; в молекуле O_2 — $n = \frac{6-2}{2} = 2$.

Понятие порядка химической связи в ММО совпадает с понятием кратности ковалентной связи (в молекуле O_2 — двойная, в молекуле N_2 — тройная ковалентная связь). Порядок связи влияет на прочность связи: чем он выше, тем больше энергия связи и меньше ее длина.

С увеличением порядка связи в ряду $B_2 - C_2 - N_2$ возрастает энергия и уменьшается длина связи (табл. 2.2).

Закономерности в изменениях порядка, энергии и длины связи можно проследить на примерах молекулы (см. табл. 2.2) и молекулярных ионов кислорода.

Таблица 2.2

**Электронные формулы и свойства молекул веществ элементов
1-го и 2-го периодов**

Молекула вещества	Электронная формула	Порядок связи n	Энергия связи $E_{св}$, кДж/моль	Длина связи $d_{св}$, пм	Магнитные свойства
H_2	$[(\sigma_{1s})^2]$	1	432,0	74,2	Диамагнетик
He_2	$[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2]$	0	Молекула не существует		
Li_2	$[KK(\sigma_{2s})^2]$	1	105	267,2	Диамагнетик
Be_2	$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2]$	0	Молекула не существует		
B_2	$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^1(\pi_{2p_y})^1]$	1	289	159	Парамагнетик
C_2	$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2]$	2	602	124	Диамагнетик
N_2	$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2]$	3	941	110	Диамагнетик
O_2	$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1]$	2	494	121	Парамагнетик
F_2	$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2]$	1	155	142	Диамагнетик
Ne_2	$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2(\sigma_{2p_x}^*)^2]$	0	Молекула не существует		

Электронная формула и порядок связи молекулярных ионов кислорода следующие:

$$O_2^+ : [KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^0], n = 2,5;$$

$$O_2^- : [KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^1], n = 1,5.$$

Понижение порядка связи в ряду частиц O_2^+ , O_2 , O_2^- определяет уменьшение прочности связи и находит экспериментальное подтверждение:

$$O_2^+ : n = 2,5, E_{\text{св}} = 629 \text{ кДж/моль}, d_{\text{св}} = 112 \text{ пм};$$

$$O_2 : n = 2,0, E_{\text{св}} = 424 \text{ кДж/моль}, d_{\text{св}} = 121 \text{ пм};$$

$$O_2^- : n = 1,5, E_{\text{св}} = 397 \text{ кДж/моль}, d_{\text{св}} = 126 \text{ пм}.$$

Все частицы, имея неспаренные электроны, проявляют парамагнитные свойства.

Молекулы, имеющие одинаковое количество валентных электронов, называют *изоэлектронными* частицами. К ним относятся молекулы CO и N_2 , имеющие в сумме по 14 электронов каждая; молекулярный ион N_2^+ и молекула CN, имеющие по 13 электронов.

Изоэлектронным частицам ММО приписывает одинаковый порядок заполнения электронами МО и одинаковый порядок связи, что позволяет объяснить близость физических свойств молекул.

В случае образования гетероядерной молекулы типа АВ комбинация орбиталей двух разных атомов, приводящая к образованию молекулы, возможна только при близости энергии электронов, орбитали атома с большей электроотрицательностью на энергетической диаграмме при этом всегда располагаются ниже.

Энергетическую схему молекулы CO иллюстрирует рис. 2.7.

На связывающие π - и σ -МО переходят четыре электрона атома кислорода с $2p$ -АО и два электрона атома С с аналогичной АО, но энергия электронов атомов неодинакова: у атома О заряд ядра и электроотрицательность выше по сравнению с атомом С, поэтому электроны в атоме О сильнее притягиваются ядром и их положение на энергетической схеме соответствует более низкой энергии по сравнению с электронами атома С. Все шесть электронов, участвующих в образовании связи, размещаются на трех связывающих МО, следовательно, кратность связи равна трем, как в молекуле N_2 .

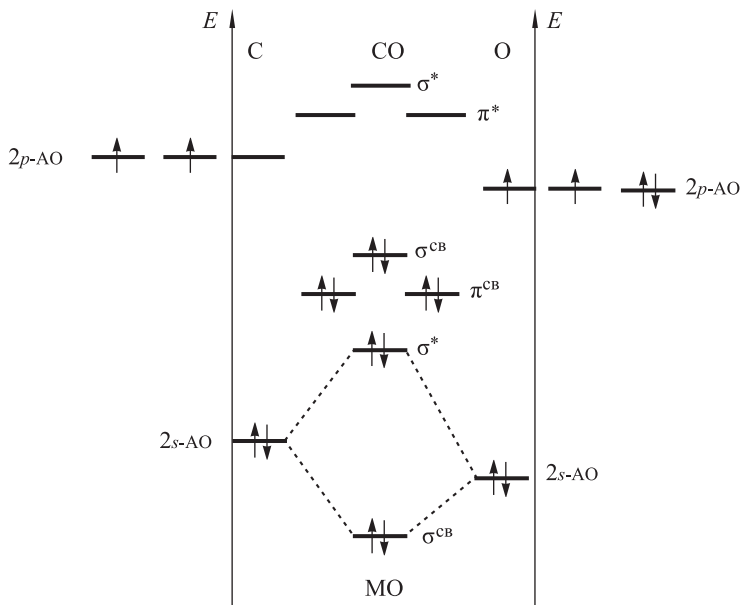


Рис. 2.7. Энергетическая диаграмма молекулы CO

Таблица 2.3

Некоторые свойства CO и N₂

Вещество	Температура, К		Энергия связи $E_{\text{св}}$, кДж/моль	Длина связи $d_{\text{св}}$, пм
	плавления $T_{\text{пл}}$	кипения $T_{\text{кип}}$		
CO	66	83	1071	113
N ₂	63	78	941	110

С позиций ММО значительное сходство в физических свойствах CO и N₂ (табл. 2.3) объясняется одинаковым строением их молекул.

2.4. Метод валентных связей

Метод валентных связей (МВС) — результат развития представлений Льюиса о парноэлектронной связи. Он был разработан В. Гейтлером и Ф. Лондоном применительно к молекуле водорода H₂.

Предположим, что имеются два атома А и В с волновыми функциями Ψ_A и Ψ_B , геометрическими образами которых служат две

атомные $1s$ -орбитали. Волновую функцию молекулы, образованной этими атомами, можно представить в первом приближении как произведение волновых функций электронов атомов $\Psi_{A(1)}$ и $\Psi_{B(2)}$, находящихся в поле своих ядер:

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)}.$$

Поскольку электроны неразличимы и могут пребывать как в поле ядра атома А, так и в поле ядра атома В, то волновая функция молекулы является более сложной функцией, учитывающей пребывание электрона (1) в поле ядра атома В ($\Psi_{B(1)}$) и электрона (2) в поле ядра А ($\Psi_{A(2)}$):

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}.$$

Использование этой функции (функции Гейтлера — Лондона) позволило рассчитать потенциальную кривую молекулы H_2 , определить минимальную энергию и отвечающее ей межъядерное расстояние. Полученные Гейтлером и Лондоном результаты хорошо совпали с экспериментальными (табл. 2.4), тем самым подтвердив применимость уравнения Шрёдингера не только для атомов, но и для молекул, и его фундаментальность. Электрическая природа химической связи обоснована МВС, поскольку этот метод рассматривает только электростатическое взаимодействие ядер и электронов.

Таблица 2.4

Энергия и межъядерное расстояние в молекуле H_2

Показатель	Результаты, полученные В. Гейтлером и Ф. Лондоном	Экспериментальные данные
Энергия связи $E_{св}$, кДж/моль	–388	–440
Межъядерное расстояние r , пм	74,9	74,1

Из расчетов (см. табл. 2.4) следует, что расстояние между ядрами в молекуле меньше суммы орбитальных радиусов Н, каждый из которых составляет 53 пм, т. е. при образовании молекулы происходит перекрывание электронных облаков, в результате которого электронная плотность в области между ядрами увеличивается, что приводит к понижению энергии системы связанных атомов.

Поскольку функция Ψ — симметричная, то, согласно принципу Паули, образование молекулы H_2 из двух атомов Н возможно только в том случае, когда спины электронов *антипараллельны*. Если

два атома имеют электроны с одинаковыми спинами, то система должна описываться другой волновой функцией:

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} - \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)}$$

и химическая связь между атомами Н не образуется.

МВС основан на положении:

каждые два атома в химической частице удерживаются вместе с помощью одной или нескольких электронных пар, локализованных в пространстве между ними.

Каждый электрон характеризуется АО определенной формы и симметрии. При образовании связи перекрываются АО могут, если имеют одинаковую симметрию относительно линии, связывающей ядра атомов, и близкую энергию.

Перекрывание АО вдоль линии связывания приводит к образованию **σ-связи** (рис. 2.8, а). Все σ-связи обладают цилиндрической симметрией относительно линии связи. Атомы могут вращаться вокруг линии связи без нарушения степени перекрывания орбиталей.

При перекрывании АО, перпендикулярных линии связи, образуются связи другой симметрии — **π-связи** (рис. 2.8, б).

С появлением π-связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение атомов относительно линии связывания становится невозможным, так как оно приводит к разрыву π-связи.

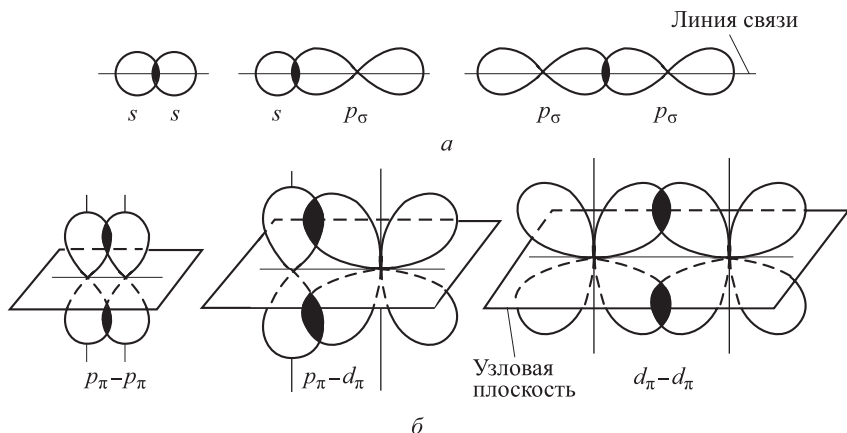


Рис. 2.8. Схематическое изображение пространственной ориентации орбиталей при образовании σ-связи (а) и π-связи (б)

Кратные связи состоят из одной σ -связи и одной (двойная) или двух (тройная) π -связей.

Из всех типов ковалентной связи наибольшую степень перекрывания и прочность имеют σ -связи, поэтому с точки зрения МВС они первичны и образуются первыми, а π -связи — вторичны и характеризуются меньшей прочностью, чем σ -связи.

Количество связей между атомами, согласно МВС, называется *кратностью связи*.

2.5. Гибридизация атомных орбиталей. Строение молекул

В многоатомных гетероядерных (состоящих из разных атомов) молекулах АО электронов, участвующих в образовании связей, часто имеют разную симметрию. Например, в молекуле CH_4 валентные электроны атома С ($2s^2 2p^2 \xrightarrow{\text{промотирование } e} 2s^1 2p^3$) располагаются на орбиталях разной симметрии, и, если бы связь образовали s - и p -электроны, она бы отличалась энергией, длиной и имела разные углы. В действительности, в молекуле CH_4 все четыре связи одинаковы по энергии и углам, равным $109,5^\circ$ (точнее, $109^\circ 28'$). Молекула CH_4 имеет форму правильного тетраэдра.

Для устранения подобных противоречий МВС использует гипотезу о гибридизации АО центрального атома.

Гибридизация служит формальным приемом для описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами.

Сущность гипотезы гибридизации АО состоит в том, что электрон вблизи ядра атома, образующего связь, характеризуется не отдельной АО, а комбинацией АО с одинаковым главным квантовым числом.

Такая комбинация АО называется *гибридной* (или *гибридизированной*) орбиталью.

Гибридизации подвергаются близкие по энергии АО атома, она сопровождается усреднением энергии орбиталей и изменением их конфигурации. Количество образующихся гибридных орбиталей равно количеству АО, участвующих в их образовании. Гибридные орбитали, образованные s -, p - и d -орбиталями, мало различаются по форме, несимметричны относительно ядра и выглядят пример-

но так, как показано на рис. 2.9. Гибридные орбитали ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары были максимально удалены друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания.

Тип гибридизации АО центрального атома определяет геометрическую форму молекулы или иона (табл. 2.5).

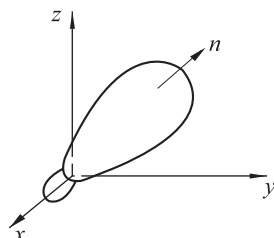


Рис. 2.9. Гибридная орбиталь

Таблица 2.5

Тип гибридизации орбиталей центрального атома

Тип гибридизации	Геометрическая форма молекулы	Обозначение молекулы	Пример молекулы	Химические связи между атомами	Угол между связями, град
sp	Линейная	AB_2	BeF_2	$F-Be-F$	180
sp^2	Плоская (треугольная)	AB_3	BF_3	$F-B-F$	120
sp^3	Пространственная (тетраэдрическая)	AB_4	CF_4	$F-C-F$	109,5
sp^3d	Пространственная (тригонально-бипирамидальная)	AB_5	PF_5	$F-P-F$ $F-P-F^*$	120 90
sp^3d^2	Пространственная (октаэдрическая)	AB_6	SF_6	$F-S-F$	90

В гибридизации участвуют как *одноэлектронные орбитали*, образующие связи по обменному механизму, так и *орбитали с неподеленными электронными парами*, которые связь не образуют, но влияют на геометрическую форму частицы (рис. 2.10).

Геометрическая форма молекулы определяется расположением в пространстве σ -связей и неподеленных электронных пар.

Наличие π -связей не изменяет геометрическую форму молекулы, хотя несколько более сильное отталкивание между двойными связями приводит к небольшим изменениям угла и энергии связи.

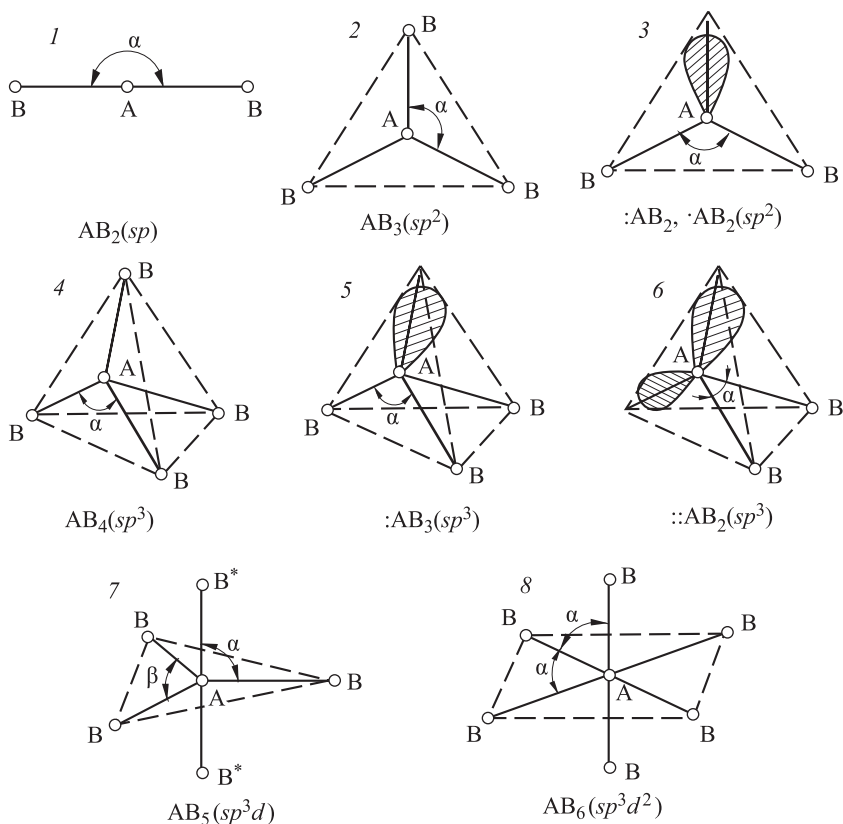


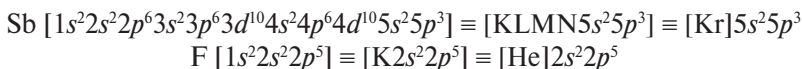
Рис. 2.10. Расположение атомных орбиталей в пространстве для различных типов гибридизации (две точки и заштрихованные участки обозначают орбитали с неподеленными электронными парами)

Рассмотрим, как МВС объясняет геометрическую форму некоторых молекул.

Пример 2.1. Известно, что молекула SbF_3 имеет тригонально-пирамидальную форму с углом $F-Sb-F$, равным 97° . Объясните, почему молекула имеет такую структуру.

Решение. Центральный атом в молекуле SbF_3 — атом Sb, концевые — атомы F, степень окисления атома Sb (+3) соответствует количеству атомов F, что указывает на наличие в молекуле только σ -связей.

Электронное строение атомов:



Электронно-графические диаграммы внешних уровней атомов:



Для образования молекулы SbF_3 по обменному механизму атом Sb должен предоставить в «общее пользование» три неспаренных электрона, что соответствует его основному состоянию. В основном состоянии атома F имеется один неспаренный электрон. Связи могут быть образованы перекрыванием p -орбиталей атома Sb и атомов F, но угол $\text{F}-\text{Sb}-\text{F}$ в этом случае составит 90° , поскольку p -орбитали в пространстве ориентированы по взаимно перпендикулярным осям, что не соответствует экспериментальным данным.

Согласно теории отталкивания электронных пар валентных орбиталей (теории ОЭПВО), предложенной Гиллеспи, связывающие электронные пары (СЭП) и неподеленные (несвязывающие) электронные пары (НЭП) занимают в пространстве разные объемы, а именно: НЭП, испытывая притяжение только одним ядром, занимает больший объем, что приводит к отталкиванию электронных пар и изменению расположения атомов в пространстве. Применение модели Гиллеспи позволяет объяснить увеличение угла между связями в молекуле SbF_3 с 90 до 97° (рис. 2.11).

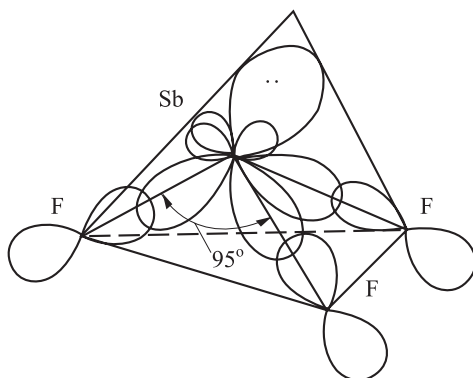


Рис. 2.11. Образование молекулы SbF_3

Используя МВС, предположим, что в образовании молекулы SbF_3 участвуют не только p -АО, но и неподеленная $5s^2$ электронная пара атома Sb. Тогда тип гибридизации АО сурьмы можно определить как sp^3 . На четырех гибридных орбиталях, ориентированных по углам правильного тетраэдра, находится пять электронов, три по одному на каждой из трех гибридных орбиталей, что определяет образование трех σ -связей по обменному механизму, на четвертой — НЭП. Наличие НЭП на гибридной орбитали, не участвующей в образовании связи, увеличивает ее отталкивание от СЭП и приводит к уменьшению угла со $109^\circ 28'$ (что отвечает sp^3 -гибридизации) до 97° . Молекула SbF_3 в соответствии с типом гибридизации имеет форму тригональной пирамиды (см. рис. 2.11).

Рассмотрим применение МВС к определению пространственной структуры молекулы, обозначив молекулу AB_nE_m , где А — центральный атом; В — концевые атомы; n — количество концевых атомов, определяющее число образуемых атомом А σ -связей; Е — НЭП; m — количество НЭП.

Согласно МВС, геометрия молекулы определяется пространственным расположением гибридных орбиталей, т. е. числом σ -связей и НЭП, по приведенной ниже схеме.

Прежде всего следует составить электронные формулы центрального и концевых атомов, затем определить степень окисления центрального атома. Превышение степени окисления центрального атома над количеством концевых атомов указывает на наличие в молекуле π -связей, которые не влияют на геометрию молекулы. Превышение количества концевых атомов над степенью окисления центрального атома указывает на наличие в молекуле или ионе двух механизмов образования связей — обменного и донорно-акцепторного.

Важно учитывать, что в образовании связей участвуют все валентные электроны атома А и неспаренные электроны атомов В, поэтому следует определить их общее количество.

Наличие в частице π -связей, каждая из которых образована парой электронов, учитывается вычитанием из общего количества валентных электронов количества электронов, участвующих в образовании π -связей.

Если частица является ионом, то при наличии у нее отрицательного заряда к сумме валентных электронов необходимо добавить

количество электронов, равное отрицательному заряду частицы, а при наличии положительного заряда — вычесть это количество.

Общее количество электронных пар определяется делением суммы валентных электронов на два, так как каждую связь образует пара электронов. Число связей равно сумме $n + m$, что и определяет пространственное распределение электронных пар и тип гибридизации центрального атома. Количество n связывающих электронных пар равно количеству B концевых атомов.

В итоге можно записывать тип молекулы: AB_nE_m .

Пример 2.2. Используя предложенную в примере 2.1 схему, рассмотрим структуру молекулы SO_3 .

1. Центральный атом — S, степень окисления +6, концевых атомов O три, что указывает на наличие, кроме трех σ -связей еще трех π -связей.

2. Электронные формулы атомов: S — $[Ne]3s^23p^4$; O — $[He]2s^22p^4$.

3. Атом серы предоставляет «в общее пользование» шесть электронов, каждый атом кислорода — по два электрона.

4. Общее количество валентных электронов: $6 + 6 = 12$.

5. С учетом наличия в молекуле SO_3 трех двухэлектронных π -связей, которые не влияют на тип гибридизации центрального атома, из общего количества электронов (12) вычитаем 6 электронов, участвующих в образовании трех π -связей, итог: в гибридизации участвуют 6 электронов.

6. Получаем общее количество электронных пар: $6 : 2 = 3$, так как молекула нейтральна; количество СЭП — 3; количество НЭП — 0.

7. Определяем тип молекулы: AB_3 .

8. Тип гибридизации орбиталей атома S: sp^2 .

9. Пространственное строение молекулы SO_3 можно описать так: плоская, треугольная, в центре правильного треугольника находится атом S, по углам — атомы O (см. рис. 2.10, 2).

Наличие делокализованных π -связей не изменяет плоскую структуру молекулы и угол $O-S-O$, равный 120° .

В случае sp -, sp^2 -, sp^3 -, sp^3d^2 -гибридизации вершины в многограннике, описывающем геометрию частицы, равноценны, поэтому кратные связи и НЭП могут занимать любые из них. Однако sp^3d -гибридизации отвечает *тригональная бипирамида*, в которой валентные углы для атомов, расположенных в основании пирамиды (экватори-

альной плоскости), равны 120° , а валентные углы с участием атомов, расположенных в вершинах бипирамиды, равны 90° .

Экспериментальные данные указывают на различное положение НЭП в пространстве: *в случае тригональной бипирамиды НЭП располагаются в экваториальной плоскости, в случае октаэдра — в аксиальных положениях*. На этом основании сделан вывод о том, что им требуется больше свободного пространства, чем парам электронов, участвующих в образовании связи.

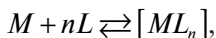
Примером частицы, имеющей НЭП, является тетрафторид серы SF_4 , который относится к типу AB_4E с sp^3d -гибридизацией орбиталей атома S. Неподеленная электронная пара располагается в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. Тетрафторид серы SF_4 образует геометрическую фигуру, называемую *бисфеноидом*.

2.6. Химическая связь в комплексных соединениях

Комплексными соединениями (КС) называют соединения сложного состава, в узлах кристаллической решетки которых находятся группы атомов, способных к самостоятельному существованию в растворе.

Характерной особенностью КС является превышение количества образуемых центральным атомом химических связей над количеством электронов, определяющих степень окисления атома, т. е. связи в КС образуются не только по обменному, но и по донорно-акцепторному механизму.

Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить в виде обратимой реакции общего типа:



где M — *комплексообразователь*, которым может быть нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы; n — координационное число; L — молекулы или ионы, называемые *лигандами* (от лат. *ligare* — связывать).

В комплексных ионах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ комплексообразователями являются ионы Cu (II), Si (IV), B (III), Fe (II), Fe (III), лигандами — молекулы NH_3 , ионы F^- и CN^- . Лиганды, как правило, не связаны друг с другом, и между ними действуют силы отталкивания.

Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления. Атомы в отрицательной степени окисления в качестве комплексообразователей встречаются сравнительно редко. Это, например, атом N, степень окисления которого -3 в катионе аммония $[\text{NH}_4]^+$. Комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления. Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, являются нейтральными частицами, так как и комплексообразователи (атомы Ni и Fe), и лиганды (CO) нейтральны.

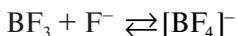
Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним внутреннюю (координационную) сферу комплекса. Так, в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутренняя сфера образована ионом меди (II) (комплексообразователь) и четырьмя молекулами NH_3 (лиганды). Внутреннюю сферу часто выделяют квадратными скобками.

В зависимости от соотношения суммарного заряда лигандов и комплексообразователя внутренняя сфера (комплекс) может иметь положительный заряд, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, отрицательный, например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, или нулевой, например $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$.

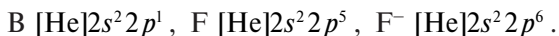
Ионы, нейтрализующие заряд внутренней сферы, но не соединенные ковалентными связями с комплексообразователем, образуют внешнюю сферу комплексного соединения.

Для объяснения геометрической структуры комплексов используем МВС.

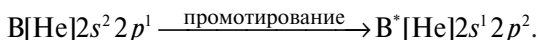
Рассмотрим применение МВС на примере аниона $[\text{BF}_4]^-$, который образуется по реакции



Электронные конфигурации атомов В, F и иона F^- :



Молекула BF_3 образуется по обменному механизму — каждый атом предоставляет «в общее пользование» по одному электрону. Для образования трех σ -связей атом В должен иметь три неспаренных электрона, что возможно при переходе его в возбужденное состояние путем промотирования s -электрона второго уровня на свободную p -орбиталь этого же уровня:



Атомные орбитали бора B^* в молекуле BF_3 находятся в sp^2 -гибридном состоянии, при этом у атома остается свободная p -орбиталь. Молекула BF_3 имеет плоскую структуру правильного треугольника, в центре которого находится атом В, ковалентно связанный с атомами F (см. рис. 2.10, 2). Связи $B-F$ в молекуле полярны, но в целом она нейтральна вследствие симметрии структуры.

В частице $[BF_4]^-$ четвертая связь образуется по донорно-акцепторному механизму: акцептор — атом В, имеющий свободную орбиталь, на которую он принимает электронную пару от донора — иона F^- , в результате чего атом В подвергается sp^3 -гибридизации. Комплексный ион $[BF_4]^-$ имеет тетраэдрическую форму (см. рис. 2.10, 4).

Значение координационного числа (КЧ) комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий (температуры, растворителя), при которых протекает реакция комплексообразования.

Координационное число и геометрическая форма комплекса определяются типом гибридизации орбиталей комплексообразователя и наличием НЭП (табл. 2.6).

Таблица 2.6

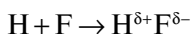
**Тип гибридизации орбиталей комплексообразователя
и структура комплексных соединений**

Координационное число	Тип гибридизации	Количество электронных пар		Структура	Химическая формула	Пример соединения
		связывающих	несвязывающих			
2	sp	2	0	Линейная	AL_2	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	sp^2	3	0	Плоская треугольная	AL_3	AlF_3
4	sp^3	4	0	Тетраэдр	AL_4	$[BeF_4]^{2-}$
	sp^3d^2	4	2	Плоская квадратная	AL_4E_2	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
5	sp^3d	5	0	Тригонально-бипирамидальная	AL_5	$[Fe(CO)_5]^0$
6	sp^3d^2	6	0	Октаэдр	AL_6	$[SiF_6]^{2-}$

2.7. Полярность ковалентной связи

В случае образования ковалентной связи двумя одинаковыми атомами (например, в молекулах H_2 , F_2), у которых значения электроотрицательности равны, общая пара электронов одинаково удалена от ядер атомов. Такая связь называется *ковалентной неполярной*, или *симметричной ковалентной*. Если связь образуется двумя атомами с разной электроотрицательностью (например, в молекулах HF , NH_3), то общая пара электронов смещается к более электроотрицательному атому, который приобретает отрицательный эффективный заряд δ^- , а атом с меньшей электроотрицательностью — положительный эффективный заряд δ^+ . Такая связь называется *ковалентной полярной*, или *несимметричной ковалентной*.

В молекуле HF связывающая электронная пара смещена к более электроотрицательному атому F :



Эффективный заряд δ определяется отношением фактического заряда к заряду электрона. Так, для молекулы HF : $\delta^+ = +0,43$ и $\delta^- = -0,43$.

Пространственное распределение зарядов приводит к образованию *диполя* (рис. 2.12), обладающего электрическим моментом, по значению которого можно судить о степени полярности ковалентной связи.

Электрический момент μ диполя (или *дипольный момент*) представляет собой произведение эффективного заряда, принимаемого равным заряду e электрона, на расстояние между центрами эффективных зарядов r :

$$\vec{\mu} = er.$$

Размерность электрического момента μ диполя — произведение кулон · метр; используется также внесистемная единица дебай: $1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Это векторная величина, имеет направление от положительного заряда диполя к отрицательному. Следовательно,

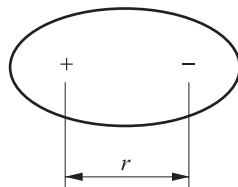


Рис. 2.12 . Структура диполя

Электрический момент диполя многоатомной молекулы есть векторная сумма электрических моментов ее отдельных химических связей и неподеленных электронных пар:

$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_{\text{св}} + \sum \vec{\mu}_{\text{НЭП}}.$$

Молекула в целом неполярна, если векторная сумма электрических моментов отдельных связей равна нулю. Так происходит, например, с молекулой CO_2 , имеющей линейное строение (sp -гибридизация атома С) и электрический момент, равный нулю.

Линейная молекула COS является диполем, ее электрический момент $\mu = 2,36 \cdot 10^{-30}$ Кл · м, поскольку электроотрицательность атомов С–О и С–S различна. Молекула SO_2 имеет угловую форму вследствие наличия НЭП у атома S при sp^2 -гибридизации, поэтому ее электрический момент также отличен от нуля ($\mu = 2,36 \times 10^{-30}$ Кл · м).

Молекулы NH_3 и NF_3 имеют одинаковое пространственное строение — тригональные пирамиды с близкими валентными углами и одинаковым типом гибридизации орбиталей атома N (см. рис. 2.10, 5) при наличии у него НЭП. И хотя разности значений электроотрицательности у них близки: N–H ($\Delta\chi = 0,84$), N–F ($\Delta\chi = 0,94$), электрические моменты молекул существенно различаются:

$$\mu_{(\text{NH}_3)} = 4,9 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 1,46 \text{ Д};$$

$$\mu_{(\text{NF}_3)} = 0,73 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 0,24 \text{ Д}.$$

Причина заключается в наличии НЭП. Как уже отмечалось, электрический момент отдельной связи направлен в сторону более электроотрицательного атома. Так как в ряду H–N–F электроотрицательность возрастает, в молекуле NH_3 векторы моментов отдельных связей направлены от атомов H к атому N, в молекуле NF_3 — от атома N к атомам F.

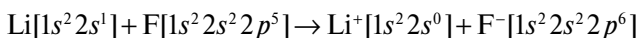
Электрический момент НЭП всегда *направлен от ядра центрального атома*, что приводит к увеличению векторной суммы электрических моментов связей в молекуле NH_3 и, наоборот, уменьшает векторную сумму в молекуле NF_3 .

Метод валентных связей неплохо объясняет образование и строение молекул, однако не объясняет многие факты, например: существование молекулярных ионов (H_2^+ , He_2^+) или радикалов ($\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{NH}_2$); парамагнетизм молекул с четным количеством электронов (O_2 , NO) и др., которые можно объяснить с помощью ММО. Методы валентных связей и молекулярных орбиталей взаимно дополняют друг друга.

2.8. Ионная связь

Если разность значений электроотрицательности взаимодействующих атомов больше двух единиц, смещение валентных электронов настолько велико, что можно говорить об их переходе от

одного атома к другому с образованием положительно и отрицательно заряженных частиц — катионов и анионов:



$$\chi[\text{Li}] = 1,0 \quad \chi(\text{F}) = 4,0$$

Образующиеся ионы взаимодействуют друг с другом по законам электростатики. Связь, проявляющаяся между ними, называется ионной. Соединения с ионной связью значительно менее распространены, чем соединения с ковалентной связью. Ионная связь характерна для веществ, существующих в обычных условиях в кристаллическом состоянии и обладающих ионной проводимостью в расплавленном или растворенном состоянии. К соединениям с ионной связью относятся прежде всего типичные соли — галогениды щелочных металлов, имеющие ионную кристаллическую решетку. Ионные молекулы существуют только при высокой температуре в парах ионных соединений.

В отличие от ковалентной *ионная связь ненаправленная*, так как ионы образуют сферически симметричные силовые поля, *не обладает насыщенностью* вследствие взаимодействия ионов противоположного знака по разным направлениям, *делокализована*, потому что в области связывания не наблюдается повышенной электронной плотности.

Согласно *электростатической модели ионной связи*, связь рассматривается как результат взаимодействия противоположно заряженных ионов, каждый из которых характеризуется своим потенциалом:

$$\Phi_i = \frac{Ze}{r},$$

где Ze — заряд иона; r — радиус иона.

Энергию образования молекулы АВ можно определить как алгебраическую сумму нескольких энергий: энергии притяжения ионов A^{Z+} и B^{Z-} , энергии отталкивания ионов, энергии сродства к электрону атома В и энергии ионизации атома А.

Для однозарядных ионов A^+B^- энергия образования E_{AB} молекулы АВ выражается уравнением

$$-E_{AB} = \frac{e^2}{d} \left(1 - \frac{1}{n} \right) + E_B - I_A,$$

где e — заряд электрона; d — расстояние между ионами в молекуле; n — доля энергии отталкивания, которая обычно составляет 10 %

энергии притяжения; E_B — энергия сродства к электрону атома В; I_A — энергия ионизации атома А.

Для газообразной молекулы KCl без учета поляризации ионов при известных параметрах: $d = 2,67 \cdot 10^{-10}$ м, $E_{Cl} = 3,61$ эВ ($\sim 5,8 \cdot 10^{-16}$ кДж/моль), $I_K = 4,34$ эВ ($\sim 6,9 \cdot 10^{-16}$ кДж/моль) рассчитанная энергия связи $E_{св} = -E_{AB} = \sim 391$ кДж/моль. Экспериментально определенная энергия связи молекулы KCl равна 425 кДж/моль.

В газах, жидкостях и кристаллах каждый ион стремится окружить себя наибольшим количеством ионов противоположного заряда.

Расположение ионов в пространстве определяется соотношением их радиусов. Если отношение радиуса катиона к радиусу аниона находится в пределах $r_+ / r_- = 0,41...0,73$, то вокруг центрального атома — катиона или аниона — координируется шесть ионов противоположного заряда. Такая координация называется октаэдрической, а тип кристаллической решетки обозначается как тип NaCl. Если отношение радиуса катиона к радиусу аниона — находится в пределах $r_+ / r_- = 0,73...1,37$, то вокруг центрального атома — катиона или аниона — координируется восемь ионов противоположного заряда. Такая координация называется кубической, а тип кристаллической решетки обозначается как тип CsCl.

При сближении ионов происходит деформация их сферических электронных оболочек, что приводит к смещению электрических зарядов и появлению у частицы индуцированного электрического момента. Такое явление называется *поляризацией ионов*. Это двухсторонний процесс, в котором сочетаются *поляризуемость* иона и *поляризующее действие*, зависящие от электронного строения, заряда и размера иона. Поляризуемость минимальна у ионов с конфигурацией инертного газа (ns^2np^6), которые в то же время обладают наибольшим поляризующим действием. Значительная поляризуемость ионов d -элементов объясняется наличием большого количества электронов, в результате чего увеличивается ковалентная составляющая связи.

Эффектом поляризации объясняются многие различия в свойствах веществ, например плохая растворимость в воде хлорида серебра по сравнению с хлоридами щелочных металлов, различия в температурах плавления: $T_{пл}(AgCl) = 455^\circ C$, $T_{пл}(NaCl) = 801^\circ C$. Электронные формулы ионов: $Ag^+ - [Kr]4d^{10}5s^0$; $Na^+ - [Ne]3s^0$. Наличие заполненного $4d$ -подуровня у иона Ag^+ вызывает более

сильную его поляризацию, что приводит к появлению направленной ковалентной составляющей связи по сравнению с NaCl, у которого степень ионности связи выше.

2.9. Металлическая связь

Важнейшим свойством металлов является высокая электрическая проводимость, которая уменьшается с ростом температуры. Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что сравнительно слабо удерживают свои внешние электроны. В узлах кристаллической решетки металла находятся положительно заряженные ионы, а валентные электроны, свободно перемещаясь в кристалле, образуют так называемый *электронный газ*. Межатомные расстояния в металлах больше, чем в их соединениях с ковалентной связью. Такая связь существует не только в кристаллах металлов, но и в расплавах или в аморфном состоянии. Она называется *металлической* и определяет *электронную проводимость* металлов.

Согласно классической теории металлической связи, электроны в металле беспорядочно движутся, переходя от одного атома к другому и образуя электронный газ. Положительно заряженные ионы металла только слегка колеблются около своего положения в кристаллической решетке, при нагревании колебания усиливаются, и электрическое сопротивление металла увеличивается. Благодаря наличию свободных электронов, не связанных с определенными атомами, металлы хорошо проводят электрический ток и теплоту.

Такие физические свойства металлов, как высокая тепло- и электропроводность, пластичность и ковкость, металлический блеск можно объяснить исходя из представлений об электронном газе.

Металлическая связь достаточно прочная, вследствие чего большинство металлов характеризуется высокой температурой плавления.

Более точную интерпретацию металлической связи дает ММО. Напомним, что при взаимодействии двух АО образуются две МО: связывающая и разрыхляющая. Происходит расщепление энергетического уровня на два. Если взаимодействуют одновременно четыре атома металла, образуются четыре МО. При одновременном взаимодействии N атомов, содержащихся в кристалле, образуется N МО, причем величина N может достигать

огромных значений, сравнимых со значением числа Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$). Молекулярные орбитали, образованные атомными орбиталями одного подуровня, находятся настолько близко, что практически сливаются, образуя определенную *энергетическую зону* (рис. 2.13).

Рассмотрим образование энергетических зон на примере металлического Na, электронная формула атома которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Полностью заполненные электронами орбитали первого и второго уровня не принимают участия в образовании металлической связи.

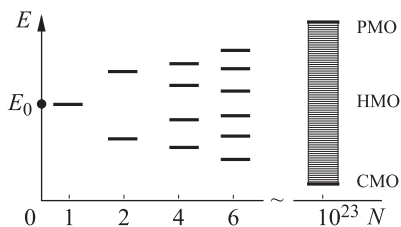


Рис. 2.13. Образование энергетической зоны в кристалле:

РМО — разрыхляющая молекулярная орбиталь; НМО — несвязывающая молекулярная орбиталь; СМО — связывающая молекулярная орбиталь; E_0 — энергия валентного электрона в изолированном атоме; N — количество атомов

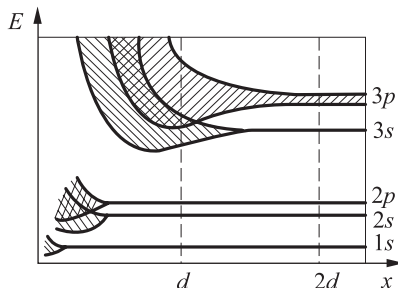


Рис. 2.14. Образование энергетических зон в кристалле натрия:

$2d$ — расстояние между атомами, когда уровни не расщепляются; d — расщепление уровней

Электронны внешнего наполовину заполненного $3s$ -подуровня образуют *валентную зону*, свободного $3p$ -подуровня — *зону проводимости*. У металлов эти зоны перекрываются, и электроны свободно перемещаются по всему кристаллу металла, становясь *электронами проводимости*. Образование валентной зоны в результате расщепления $3s$ -подуровня и зоны проводимости в результате расщепления $3p$ -подуровня атома Na и их перекрывание иллюстрирует рис. 2.14.

В кристаллах металлов атомы ионизированы не полностью, и часть валентных электронов остается связанной. В результате возможно появление ковалентных связей между соседними атомами. Металлическая связь имеет признаки, характерные как для ковалентной, так и для ионной связи. Например, наложением ковалентной составляющей на металлическую связь объясняются более высокие значения температуры плавления d -металлов по сравнению с s -металлами.

2.10. Водородная связь

Атом Н, соединенный с атомами F, O или N (реже — Cl, S или других неметаллов) двухэлектронной ковалентной связью, может образовывать еще одну дополнительную связь с электроотрицательными атомами, входящими в состав другой или той же самой молекулы. Такая химическая связь получила название *водородной связи*.

Водородная связь обнаружена во многих химических соединениях, хотя более характерна для органических соединений, в частности белков, полимеров, но также проявляется и в неорганических веществах. Обуславливает водородную связь электростатическое притяжение атома Н, несущего положительный заряд δ^+ , к атому электроотрицательного элемента, имеющего отрицательный заряд δ^- . В большинстве случаев водородная связь слабее ковалентной, но существенно сильнее обычного притяжения молекул друг к другу в твердых и жидких веществах. В отличие от межмолекулярных взаимодействий, *водородная связь обладает свойствами направленности и насыщаемости*, поэтому ее нередко считают одной из разновидностей ковалентной химической связи. Она может быть описана с помощью ММО как трехцентровая двухэлектронная связь. Энергия водородной связи (8...80 кДж/моль) меньше энергии ковалентной связи, но больше энергии межмолекулярного взаимодействия.

Одним из признаков водородной связи может служить расстояние между атомом Н и другим атомом, ее образующим. Оно должно быть меньше, чем сумма радиусов этих атомов. Чаше встречаются несимметричные водородные связи $A-H \cdots B$, в которых расстояние $H \cdots B$ больше, чем $A-H$ (чертой обозначена ковалентная связь, точками — водородная).

Однако в редких случаях (фтороводород, некоторые карбоновые кислоты) водородная связь симметрична. Угол между атомами во фрагменте $A-H \cdots B$ обычно близок к 180° . Наиболее сильные водородные связи образуются с участием атомов F. В симметричном ионе $[F-H-F]^-$ энергия водородной связи составляет 155 кДж/моль и сопоставима с энергией ковалентной связи, но между молекулами воды она значительно меньше.

Водородная связь, как отмечено выше, возникает между атомом Н и атомами наиболее электроотрицательных элементов (F, O, N). Прочная водородная связь образуется в таких жидких ве-

ществах, как вода, фтороводород, кислородсодержащие неорганические кислоты, карбоновые кислоты, фенолы, спирты, аммиак, амины. При кристаллизации водородная связь в этих веществах обычно сохраняется, поэтому их кристаллические структуры имеют вид цепей (метанол), плоских двухмерных слоев (борная кислота), пространственных трехмерных сеток (лед). Известно, например, что глюкоза, фруктоза и сахароза прекрасно растворяются в воде. Не последнюю роль в этом играет водородная связь, образующаяся в растворе между молекулами воды и многочисленными OH^- -группами углеводов.

Если водородная связь объединяет части одной молекулы, то говорят о *внутримолекулярной водородной связи*. Это особенно характерно для многих органических соединений.

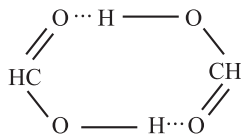


Рис. 2.15. Водородная связь между молекулами HCOOH

Чаще водородная связь образуется между атомом водорода одной молекулы и атомом неметалла другой молекулы, ее называют *межмолекулярной водородной связью*. Молекулы в этом случае образуют довольно прочные пары, цепочки, кольца. Так, муравьиная кислота HCOOH и в жидком, и в газообразном состоянии существует в виде димера (рис. 2.15).

Газообразный фтороводород содержит полимерные молекулы, включающие в себя до четырех частиц HF . Фтороводородной кислоте часто приписывают формулу H_2F_2 , и она, в отличие от других галогеноводородных кислот, является слабой, так как атомы H связаны сразу с двумя атомами F , что препятствует их отщеплению. Благодаря особо прочной водородной связи фтороводородная кислота — единственная из галогеноводородных кислот, способная образовывать кислые соли, например NaHF_2 .

Наличием водородной связи обусловлены уникальные свойства многих веществ, в том числе воды. Трехатомная молекула H_2O образует четыре водородные связи. В их образовании принимают участие оба атома H , а атом O , имеющий две НЭП, образует две водородные связи с атомами H соседних молекул H_2O (рис. 2.16).

Если бы между молекулами H_2O не образовывались водородные связи, то значения температуры плавления и кипения воды были бы существенно ниже, как это наблюдается у других водородных соединений p -элементов группы 16 (табл. 2.7).

Водородные связи являются причиной и другого уникального свойства воды — при плавлении ее плотность возрастает.

В структуре льда каждый атом О связан через атомы Н с четырьмя атомами О других молекул воды. В результате образуется «ажурная» тетраэдрическая структура льда.

При плавлении льда около 10 % водородных связей разрушается, и молекулы воды немного сближаются. Поэтому плотность жидкой воды

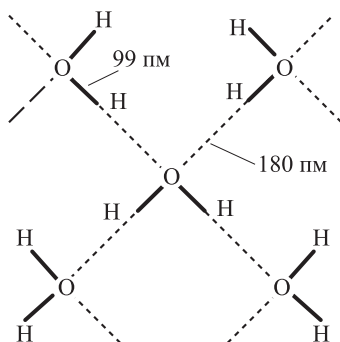


Рис. 2.16. Образование водородной связи в молекуле воды

Таблица 2.7

Температура кипения халькогеноводородов

Вещество	Температура кипения $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Вещество	Температура кипения $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
H_2Te	-2	H_2S	-60
H_2Se	-42	H_2O	100

при температуре плавления выше, чем плотность льда. Дальнейшее нагревание, с одной стороны, должно вызывать увеличение объема воды, что происходит со всеми веществами. Но, с другой стороны, водородные связи продолжают разрушаться, а это должно приводить к уменьшению объема воды. В результате плотность воды изменяется неравномерно, достигая наибольшего значения ($1,00 \text{ г/см}^3$) при $T = 4 ^\circ\text{C}$. Такова зимняя температура воды вблизи дна пресноводных водоемов, где скапливается вода с максимальной плотностью. При замерзании вода расширяется и занимает больший объем. Плотность льда ($0,92 \text{ г/см}^3$) меньше плотности жидкой воды.

2.11. Межмолекулярные взаимодействия

Межмолекулярные взаимодействия — взаимодействия молекул между собой, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей. В их основе лежат электростатические силы межмолекулярного притяжения и отталкивания (силы Ван-дер-Ваальса). Эти силы определяют отличие реальных газов от идеальных,

фазовые превращения веществ при плавлении или испарении и многие другие свойства.

Ван-дер-ваальсовы силы (иногда обозначаются как *VDW*-взаимодействие) заметно уступают по силе химическому связыванию. Так, силы, удерживающие атомы в молекуле хлора (энергия связи $E_{\text{св}} = 239,7$ кДж/моль) почти в 10 раз больше сил межмолекулярного взаимодействия (энергия сублимации $E_{\text{субл}} = 25,2$ кДж/моль). Но без этого слабого межмолекулярного притяжения нельзя получить твердый хлор.

Различают три типа межмолекулярного взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное (рис. 2.17).

Ориентационное взаимодействие (или диполь-дипольное, или эффект Кeesома) проявляется между полярными молекулами. Полярные молекулы, представляющие собой диполи, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например $\text{HCl}_{(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{NH}_{3(\text{г})}$, ориентируются друг относительно друга таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами, между которыми возникает притяжение (см. рис. 2.17, а (1), (2)).

Энергия притяжения двух диполей (энергия Кeesома) выражается соотношением

$$E_{\text{к}} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^6},$$

где μ_1 и μ_2 — электрические моменты взаимодействующих диполей; ϵ_0 — электрическая постоянная; r — расстояние между центрами диполей.

Диполь-дипольное взаимодействие может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул ($RT = 2,5$ кДж/моль), обычно оно проявляется в полярных жидкостях (вода, фтороводород) и при нагревании уменьшается.

Индукционное взаимодействие проявляется между полярной и неполярной молекулами. Постоянный диполь может индуцировать пространственное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы (рис. 2.17, б).

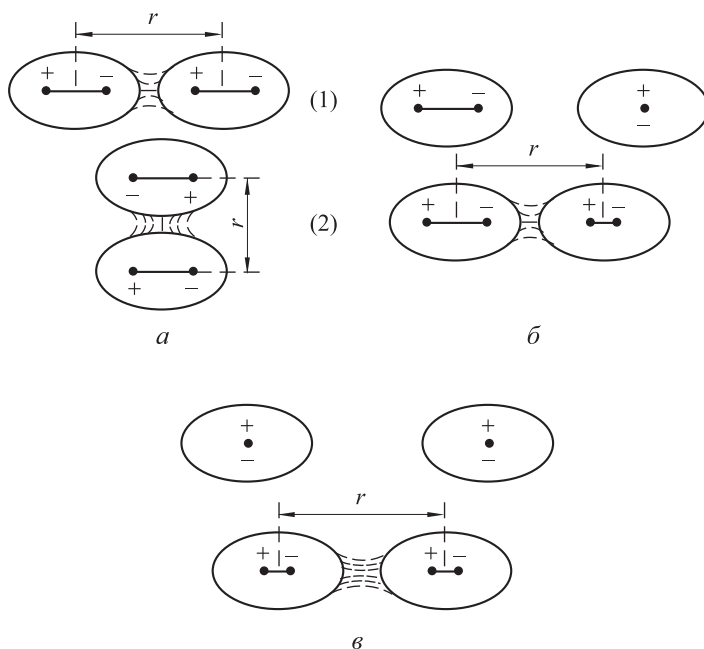


Рис. 2.17. Схемы межмолекулярных взаимодействий:
 а — ориентационное; б — индукционное; в — дисперсионное

Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем (энергия Дебая) определяется выражением

$$E_D = -\frac{2\mu_{\text{нав}}^2 \gamma}{r^6},$$

где $\mu_{\text{нав}}$ — электрический момент наведенного диполя; γ — поляризуемость молекулы; r — расстояние между центрами диполей.

Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно очень слабое, поскольку поляризуемость молекул у большинства веществ невелика. Оно действует только на очень малых расстояниях между диполями. Этот вид взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

Дисперсионное взаимодействие проявляется между неполярными молекулами, в которых в результате движения электронов могут возникать мгновенные диполи, что приводит к образованию кратковременных связей (см. рис. 2.17, в).

Энергия такого взаимодействия (энергия Лондона) определяется соотношением

$$E_L = -\frac{2\mu_{\text{мгн}}^2 \gamma^2}{r^6},$$

где $\mu_{\text{мгн}}$ — электрический момент мгновенного диполя; γ — поляризуемость молекулы; r — расстояние между центрами диполей.

Силы межмолекулярного взаимодействия ответственны за фазовые превращения веществ, например, плавление или испарение — чем сильнее взаимодействие, тем выше температуры плавления и испарения (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Вклад различных видов межмолекулярного взаимодействия в энергию притяжения молекул

Вещество	$E_{\text{ор}}, \%$	$E_{\text{инд}}, \%$	$E_{\text{дис}}, \%$	$\mu, \text{Д}$	$E_{\text{вдв}}, \text{кДж/моль}$
Ar	0	0	100	0	5,77
NH ₃	44,9	5,3	49,8	1,46	15,5
H ₂ O	76,9	4,1	19,0	1,86	38,01

Если бы молекулы только притягивались друг к другу, это привело бы к их слиянию. Но на очень малых расстояниях их электронные оболочки начинают отталкиваться.

Энергия межмолекулярного отталкивания описывается выражением

$$E = +\frac{k}{r^n},$$

где k — постоянная отталкивания; r — расстояние между молекулами; n принимает различные целые значения (5–15).

Силы межмолекулярного отталкивания действуют на очень малых расстояниях.

Общее уравнение межмолекулярного взаимодействия при постоянной температуре (уравнение Леннарда — Джонса) в большинстве случаев имеет вид

$$E_{\text{VDW}} = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$

и носит название «функция 6/12», поскольку энергия притяжения пропорциональна $1/r^6$, энергия отталкивания пропорциональна $1/r^{12}$.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Приведите по три примера веществ, в которых реализуются ковалентная и ионная связи.

2. Укажите тип гибридизации орбиталей центрального атома в молекуле COF_2 , наличие σ - или π -связей, изобразите перекрытие орбиталей, объясните геометрическую форму частицы.

3. На основании метода валентных связей объясните пространственное строение и механизм образования комплексного иона $[\text{PH}_4]^+$, в котором угол $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ равен $109,5^\circ$.

4. Почему две молекулы — NH_3 и BCl_3 , содержащие одинаковое количество атомов, построены различно: первая имеет форму треугольной пирамиды, вторая — плоского треугольника? Объясните различия в форме молекул, укажите тип гибридизации центрального атома, углы между связями. Приведите возможные области применения данных соединений.

5. Определите длину диполя молекулы AsF_3 , для которой электрический момент диполя μ равен $2,82 \text{ Д}$ ($1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$). Каково влияние As и его соединений на природные системы и живые организмы?

6. Объясните, используя ММО, почему энергия связи в молекуле S_2 ($E_{\text{св}} = 426 \text{ кДж/моль}$) больше, чем в молекулярном ионе S_2^- ($E_{\text{св}} = 408 \text{ кДж/моль}$); изобразите энергетические диаграммы частиц.

7. Объясните изменение значения межъядерного расстояния (длины связи) в молекуле Cl_2 ($d_{\text{св}} = 199 \text{ пм}$) и молекулярном ионе Cl_2^+ ($d_{\text{св}} = 189 \text{ пм}$). Какие примеры применения хлора и его соединений в быту и промышленности вам известны? Почему при работе с хлором и его соединениями необходимо следовать правилам техники безопасности?

8. Молекулы O_2 и CO имеют четное количество электронов. Почему молекула O_2 парамагнитная, а молекула CO — диамагнитная? Дайте обоснованный ответ. Приведите примеры использования парамагнитных свойств кислорода в технике.

9. Назовите свойства, являющиеся общими для ионной и металлической связей.

10. Как влияет наличие водородной связи на температуры плавления и кипения вещества, его растворимость и вязкость в жидком состоянии? Приведите примеры.

Глава 3. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Аморфное и кристаллическое состояния вещества

Вещества существуют в газообразном, жидком или твердом состоянии. При высоких значениях температуры возникает особая разновидность газообразного состояния — плазма. Твердые вещества находятся в аморфном или кристаллическом состоянии.

Кристаллическое состояние характеризуется симметрией расположения частиц (атомов, молекул, ионов) в пространстве — так называемым *дальним порядком*, распространяющимся на весь объем кристалла.

Для **аморфного состояния** характерно наличие только *ближнего порядка*, т. е. отсутствие трехмерной периодичности структуры, характерной для кристаллов. Структура аморфных веществ напоминает жидкость, однако эти вещества обладают гораздо большей вязкостью и меньшей текучестью. Аморфное состояние обычно неустойчиво. Под действием механических нагрузок или при изменении температуры аморфные тела кристаллизуются. Физические и химические свойства веществ в аморфном состоянии существенно отличаются от их свойств в кристаллическом состоянии. Реакционная способность веществ в аморфном (или стеклообразном) состоянии значительно выше, чем в кристаллическом.

Аморфные тела *изотропны*, т. е. их механические, оптические, электрические и другие свойства не зависят от направления воздействия. У аморфных тел нет фиксированной температуры плавления: они размягчаются в некотором температурном интервале. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств.

Кристаллические вещества плавятся при постоянной температуре, их физические свойства анизотропны, т. е. зависят от направления воздействия, они характеризуются строгой повторяемостью одного и того же элемента структуры (элементарной ячейки) во всех направлениях.

Элементарная ячейка представляет собой наименьший объем кристалла в форме параллелепипеда, повторяющегося в кристалле бесконечное количество раз.

Некоторые твердые вещества имеют одинаковую кристаллическую структуру, т. е. являются *изоморфными*. В то же время одно и то же вещество способно образовывать разные кристаллические структуры, это явление называется *полиморфизмом*.

Изоморфизм заключается в способности атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах.

При совместной кристаллизации изоморфных веществ образуются смешанные кристаллы. Это возможно только в том случае, когда замещающие друг друга частицы мало различаются по размерам (не более чем на 15 %) и имеют сходное пространственное расположение атомов или ионов. К таким веществам относятся, например, квасцы. В кристаллах алюмокалиевых квасцов $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ катионы калия частично или полностью замещаются катионами рубидия или аммония, а катионы алюминия — катионами хрома (III) или железа (III).

Изоморфизм широко распространен в природе. Большинство минералов представляет собой изоморфные смеси сложного переменного состава. Например, в сфалерите ZnS до 20 % атомов Zn замещаются атомами Fe . С изоморфизмом связано геохимическое поведение редких и рассеянных элементов, их распространение в горных породах и рудах.

Изоморфное замещение определяет многие полезные свойства искусственных материалов современной техники — полупроводников, ферромагнетиков, лазерных материалов.

Полиморфизм — способность твердых веществ существовать в двух (и более) формах с разной кристаллической структурой и разными свойствами при одном и том же химическом составе. Например, C существует в виде нескольких полиморфных модификаций (алмаз, графит, карбины, фуллерены), которые резко различаются по физическим свойствам. Графит — наиболее стабильная форма существования C , однако и другие его модификации при обычных условиях сохраняются сколь угодно долго. При высоких значениях температуры они переходят в графит. В случае алмаза это происходит при нагревании свыше 1000°C в отсутствие O_2 . Обратный переход осуществить гораздо труднее.

Необходима не только высокая температура (1200...1600 °С), но и огромное давление — порядка 10^4 ГПа. Превращение графита в алмаз проходит легче в присутствии расплавленных металлов (Fe, Co, Cr и др.), являющихся катализаторами. Так получают технические алмазы.

Полиморфные модификации принято обозначать греческими буквами α , β , γ , δ , ϵ и т. д., начиная с модификаций, устойчивых при низких значениях температуры.

Переход одной кристаллической модификации в другую называется *полиморфным превращением*, которое происходит при изменении температуры или давления и сопровождается скачкообразным изменением свойств.

Полиморфные превращения проходят и без существенного изменения структуры. Иногда изменение кристаллической структуры вообще отсутствует, например, в случае перехода α -Fe в β -Fe при $t = 769$ °С структура Fe не изменяется, однако исчезают его ферромагнитные свойства.

3.2. Типы химической связи в кристаллах

В зависимости от того, какие частицы (атомы, ионы или молекулы) находятся в узлах кристаллической решетки и какие *химические связи* действуют между ними, выделяют несколько типов кристаллов: ионные, атомно-ковалентные, металлические, молекулярные.

Ионные кристаллы образованы катионами и анионами, между которыми действует ионная связь. Ионные кристаллы состоят из одноатомных и однозарядных ионов (например, галогениды щелочных металлов), но могут содержать и многоатомные многозарядные катионы и анионы, например, Al^{3+} , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Ионные кристаллы отличаются высокими значениями температуры плавления и хрупкостью. В расплавленном состоянии вещества, образующие ионные кристаллы, характеризуются электропроводностью. При растворении в воде они диссоциируют на катионы и анионы; растворы также электропроводны.

Большинство ионных соединений кристаллизуется по одному из структурных типов, которые отличаются друг от друга значением КЧ, т. е. количеством ближайших ионов одного знака заряда,

находящихся на одинаковом расстоянии от иона другого знака заряда. Для ионных соединений с равным количеством катионов и анионов известны четыре основных типа кристаллических решеток: *хлорида натрия* (тип NaCl , КЧ обоих типов ионов 6), *хлорида цезия* (тип CsCl , КЧ обоих типов ионов 8), *сфалерита* и *вюрцита* ZnS (оба структурных типа характеризуются одинаковым КЧ катионов и анионов — 4).

Если КЧ катионов вдвое меньше КЧ анионов, то КЧ катионов должно быть вдвое больше КЧ анионов. Например, для структурного типа *флюорита* CaF_2 КЧ катиона — 8, аниона — 4.

Атомно-ковалентные кристаллы состоят из атомов, объединенных ковалентными связями. Из простых веществ только бор и элементы группы 14 (IVA) (алмаз, кремний, германий и серое олово) имеют такие кристаллические решетки. Нередко соединения неметаллов друг с другом (например, диоксид и карбид кремния) также образуют атомные кристаллы.

Атомные кристаллы плавятся при высокой температуре, твердые, прочные, плохо проводят теплоту и электричество, практически нерастворимы в каких-либо растворителях. Для них характерна низкая реакционная способность. Типичным представителем атомного кристалла является алмаз.

Молекулярные кристаллы построены из отдельных молекул, внутри которых атомы соединены ковалентными связями. Между молекулами действуют более слабые межмолекулярные силы. Они легко разрушаются, поэтому молекулярные кристаллы имеют низкую температуру плавления, малую твердость, высокую летучесть. Вещества, образующие молекулярные кристаллические решетки, не обладают электропроводностью, их растворы и расплавы также не проводят электрический ток.

Многие неметаллы в виде простых веществ (например иод, сера, аргон) и ассоциированные соединения (например H_2O , CO_2), а также практически все твердые органические вещества образуют молекулярные кристаллы. Если в кристалле преобладают межмолекулярные силы, то для него характерны большие КЧ (например для иода и аргона КЧ = 12), при наложении направленных ковалентных или водородных связей оно уменьшается, например, для льда КЧ = 4 (рис. 3.1).

Для металлов характерна **металлическая делокализованная связь**, распространяющаяся на весь кристалл. В металлических

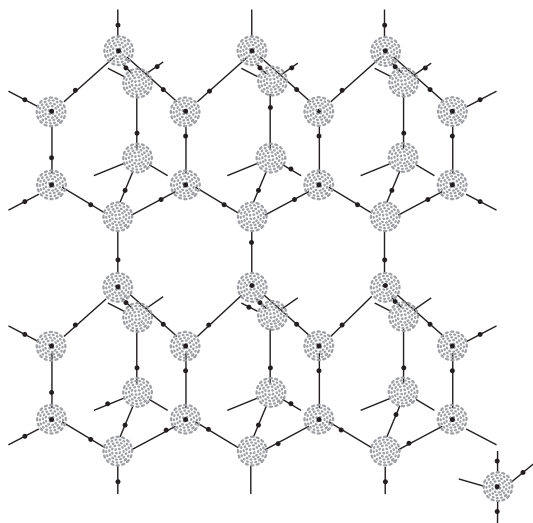


Рис. 3.1. Кристаллическая структура льда

кристаллах ядра атомов расположены таким образом, чтобы их «упаковка» была как можно более плотной, что определяет большие значения КЧ (8, 12). Металлические кристаллы обладают высокой электро- и теплопроводностью, металлическим блеском и непрозрачностью, легкой деформируемостью. Такая классификация кристаллических решеток отвечает предельным случаям.

Большинство кристаллов неорганических веществ относится к промежуточным типам — ковалентно-ионным, молекулярно-ковалентным и т. п.

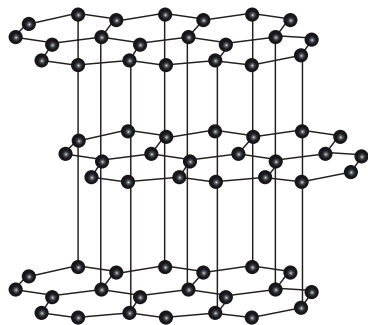


Рис. 3.2. Кристаллическая решетка графита

Например, кристаллическая решетка *графита* состоит из плоских слоев атомов, которые находятся на большом расстоянии друг от друга и связаны межмолекулярными силами; внутри каждого слоя — связи ковалентные σ -типа, между слоями — связи π -типа, в результате разрыва которых графит проявляет электропроводящие свойства (рис. 3.2).

3.3. Элементы симметрии кристаллов

Геометрически правильная форма кристаллов обусловлена прежде всего их строго закономерным внутренним строением. Изучением внутреннего строения и формы кристаллов занимается *кристаллография*. Экспериментально изучать внутреннюю структуру кристалла начали в XX в. с появлением метода рентгеноструктурного анализа. Длины волн рентгеновского излучения имеют такой же порядок, что и размеры атомов в кристалле, поэтому кристалл с его упорядоченной структурой является дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.

Кристаллические решетки описываются в *кристаллографических осях*, которые имеют конечные размеры a , b и c и

пересекаются под определенными углами α , β и γ (рис. 3.3). Кристаллографические оси и углы между ними задают длину ребер и их взаимную ориентацию в элементарной ячейке. Несмотря на многообразие форм кристаллов, их можно классифицировать, выделив *элементы симметрии*. В кристаллографии выделяют 32 группы симметрии, каждая из которых характеризуется определенным сочетанием элементов симметрии, к которым относятся оси, плоскости и центр симметрии.

Осью симметрии называют воображаемую линию, при повороте вокруг которой на 360° кристалл совпадает сам с собой n раз. Количество совпадений определяет *порядок оси симметрии*.

Плоскость симметрии делит кристалл на две зеркально отображаемые части.

Центром симметрии называют точку, в которой пересекаются и делятся пополам оси симметрии.

Все группы симметрии кристаллов подразделяются на три *категории*: низшую, среднюю и высшую; категории — на *кристаллографические системы*, или *сингонии*, характеризующиеся углами α , β , γ и ребрами a , b и c .

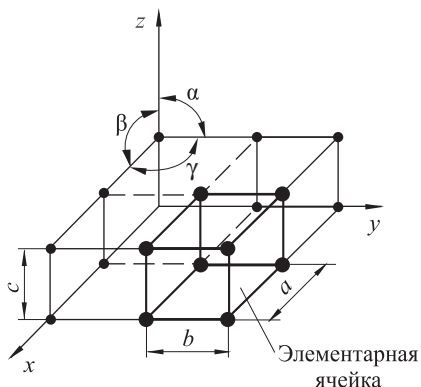


Рис. 3.3. Кристаллографические оси и выделенная элементарная ячейка

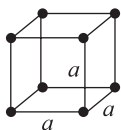
Выделяют семь кристаллографических сингоний, различающихся соотношениями углов и ребер между собой (табл. 3.1), которым отвечают 14 типов элементарных ячеек (рис. 3.4).

Таблица 3.1

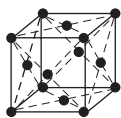
Кристаллографические сингонии

Сингония	Углы между осями, град	Соотношение ребер	Геометрическая форма
Кубическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b = c$	Примитивный куб
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b = c$	Объемно-центрированный куб
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b = c$	Гранецентрированный куб
Тетрагональная	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b \neq c$	Призма на квадратном основании
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a = b \neq c$	Объемно-центрированная призма на квадратном основании
Гексагональная	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$	$a \neq b \neq c$	Правильная шестиугольная призма
Ромбическая (орторомбическая)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a \neq b \neq c$	Прямоугольный параллелепипед
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a \neq b \neq c$	Объемно-центрированный прямоугольный параллелепипед
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a \neq b \neq c$	Базоцентрированный прямоугольный параллелепипед
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a \neq b \neq c$	Гранецентрированный прямоугольный параллелепипед
Ромбоэдрическая (тригональная)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	$a = b = c$	Ромбоэдр
Моноклиная	$\alpha = \beta = 90, \gamma \neq 90$	$a \neq b \neq c$	Прямой параллелепипед
	$\alpha = \beta = 90, \gamma \neq 90$	$a \neq b \neq c$	Базоцентрированный прямой параллелепипед
Триклиная	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$	Произвольный параллелепипед

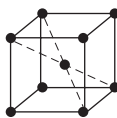
Кубические решетки



Простая
(примитивная)

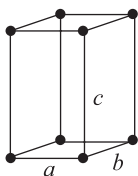


Гранецентри-
рованная

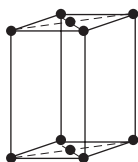


Объемно-
центрированная

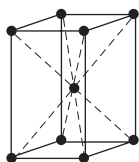
Ромбические решетки



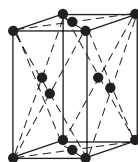
Простая
(примитивная)



Базоцентри-
рованная

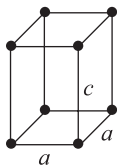


Объемно-
центрированная

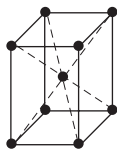


Гранецентри-
рованная

Тетрагональные решетки

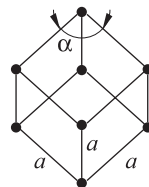


Простая
(примитивная)



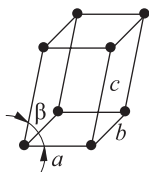
Объемно-
центрированная

Ромбоэдрическая (тригональная) решетка

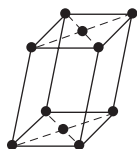


Простая
(примитивная)

Моноклинные решетки

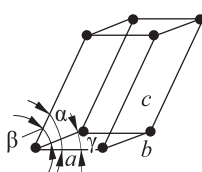


Простая
(примитивная)



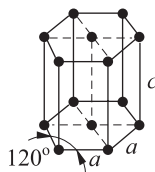
Базоцентри-
рованная

Триклинная решетка



Простая
(примитивная)

Гексагональная решетка



Базоцентри-
рованная

Рис. 3.4. Типы элементарных ячеек

Низшая категория включает в себя три сингонии: триклинную, моноклинную и ромбическую; средняя — тригональную, тетрагональную и гексагональную; к высшей категории относится только одна сингония — кубическая, которая имеет оси высших порядков — четвертого, третьего и второго.

Металлы кристаллизуются в решетках с максимально плотной «упаковкой» частиц. Такая «упаковка» частиц характерна для кубической гранецентрированной и гексагональной решеток, КЧ которых равно 12. В кубической гранецентрированной решетке кристаллизуется Cu , в гексагональной плотной упаковке — Mg .

Щелочные металлы кристаллизуются в менее плотных решетках — кубических объемно-центрированных с КЧ = 8.

Многие вещества с ионной кристаллической решеткой также кристаллизуются в кубической сингонии.

3.4. Элементарные ячейки кубической сингонии

Кубическая сингония имеет наибольшее количество элементов симметрии — 23 элемента, из них: один центр симметрии, девять плоскостей (три параллельные граням и шесть диагональных), 13 осей (три оси четвертого порядка, четыре — третьего и шесть — второго) (рис. 3.5).

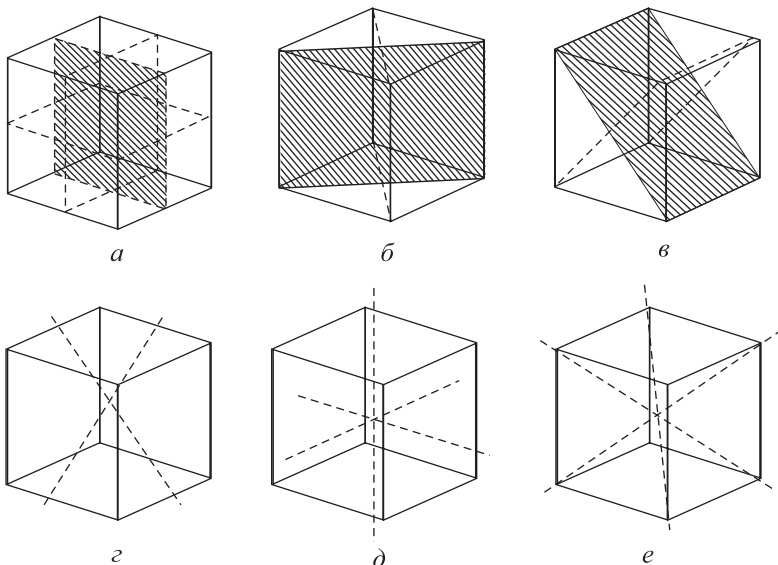


Рис. 3.5. Элементы симметрии куба

Элементы симметрии куба показаны на рис. 3.5: три плоскости симметрии, перпендикулярные ребрам куба (*a*); четыре из шести плоскостей симметрии, перпендикулярные диагоналям граней куба (*b*, *в*); две из шести осей симметрии второго порядка, параллельные диагоналям граней куба, проходящие через середины противоположных ребер (*г*); три оси симметрии четвертого порядка, перпендикулярные граням куба и проходящие через их центры (*д*); четыре оси симметрии третьего порядка, параллельные диагоналям куба, проходящие через его вершины (*е*).

Основные параметры элементарной ячейки: *a* — ребро куба; *Z* — количество структурных (или формульных) единиц (атомов, ионов, молекул), необходимых для построения элементарной ячейки в теле кристалла, иначе — количество узлов в ячейке; *d* — кратчайшее расстояние между структурными единицами; *r* — эффективный радиус частицы (для атомного и металлического кристалла $r = d/2$, для ионного кристалла сумма радиусов катиона и аниона: $d = r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}$); КЧ — координационное число.

Для ячеек кубической сингонии можно получить следующие соотношения, связывающие параметры решетки с физическими свойствами кристалла:

$$V = a^3 = \frac{m}{\rho} = \frac{MZ}{\rho N_A}, \quad (3.1)$$

где *V* — объем элементарной ячейки; *a* — ребро куба; *m* — масса элементарной ячейки; ρ — плотность вещества; *M* — молярная масса вещества; *Z* — количество структурных (или формульных) единиц; N_A — число Авогадро.

Элементарные ячейки атомных кристаллов кубической сингонии иллюстрируют рис. 3.6 и 3.7 соответственно.

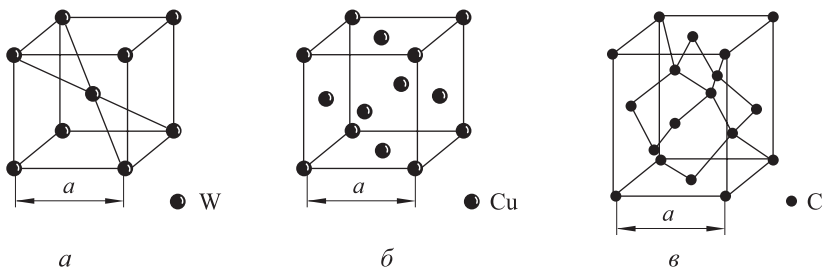


Рис. 3.6. Элементарные ячейки атомных кристаллов:

a — объемно-центрированная, или тип вольфрама W; *б* — гранецентрированная, или тип меди Cu; *в* — решетка алмаза C

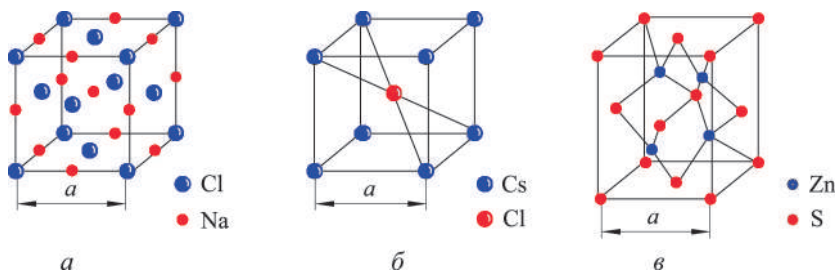


Рис. 3.7. Элементарные ячейки ионных кристаллов:

a — тип NaCl; *б* — тип CsCl; *в* — тип ZnS (сфалерит) — алмазоподобная решетка

Основные параметры элементарных ячеек кубической сингонии приведены в табл. 3.2. Кратчайшее расстояние d и эффективный радиус r частицы выражены через ребро a кубической элементарной ячейки.

Таблица 3.2

Основные параметры элементарных ячеек кубической сингонии

Кристаллическая решетка	Определение расстояния d между атомами	Определение эффективного радиуса r атома	Координационное число	Количество формульных единиц
ОЦК	$d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$	$r_{\text{эф}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$	8	2
ГЦК	$d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$	$r_{\text{эф}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$	12	4
Алмазоподобная	$d = \frac{a\sqrt{3}}{4}$	$r_{\text{эф}} = \frac{a\sqrt{3}}{8}$	4	8
Типа NaCl	$d = \frac{a}{2}$	$\frac{a}{2} = r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}$	6	4
Типа CsCl	$d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{2} = r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}$	8	1
Типа сфалерита ZnS	$d = \frac{a\sqrt{3}}{4}$	$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}$	4	4

Примечания: 1. Кратчайшее расстояние d между атомами и эффективный радиус r атома определяются через ребро a куба в элементарной ячейке. 2. Для кристаллических решеток NaCl, CaCl и для катионов и анионов: $K\text{Ч}_{\text{кат}} = K\text{Ч}_{\text{ан}}$.

Для ионных кристаллов кубической системы при расчете параметров по уравнению (3.1) молярная масса вещества M равна массе молекулы, количество формульных единиц Z определяет количество молекул в элементарной ячейке.

3.5. Дефекты кристаллической структуры

В реальном кристалле всегда наблюдаются отклонения от идеального расположения атомов по всему объему кристалла. Реальные кристаллические вещества имеют различные нарушения в пространственном расположении частиц в объеме, которые могут быть атомарного либо макроскопических размеров, заметных даже невооруженным глазом.

Нарушения периодичности кристаллической структуры в реальных монокристаллах называются **дефектами**. Дефекты образуются в процессе роста кристалла из расплава или раствора, а также под влиянием внешних воздействий. Различают точечные и линейные дефекты, или дислокации.

Неправильное расположение *отдельных атомов* в решетке приводит к образованию *точечных дефектов*, заключающихся в замене атома данного вещества «чужим» атомом (атомом примеси) (рис. 3.8, *а*), внедрении лишнего атома в междоузлие (рис. 3.8, *б*), образовании *вакансии* в результате отсутствия атома в узле (рис. 3.8, *в*).

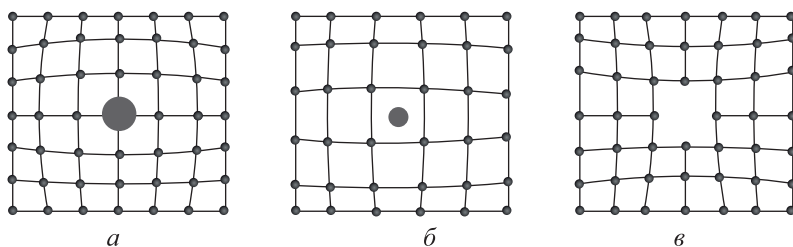


Рис. 3.8. Точечные дефекты в кристалле:

а — дефект замещения; *б* — дефект внедрения; *в* — вакансия

Двумерные дефекты (или дислокации) возникают при пластических деформациях, в местах нарушения кристаллических плоскостей или соединения точечных дефектов в цепочки. Дислокации могут перемещаться в кристалле, накапливаться в местах наибольших механических напряжений, выходить на поверхность

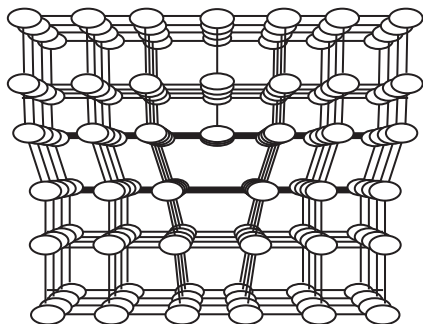


Рис. 3.9. Краевая дислокация

кристалла и создавать нарушения поверхностного слоя. Краевые дислокации возникают при обрыве атомных плоскостей в процессе деформации (рис. 3.9). Винтовые дислокации можно представить как результат разреза кристалла по полуплоскости и последующего сдвига лежащих по разные стороны разреза частей решетки навстречу друг другу на величину одного периода (рис. 3.10).

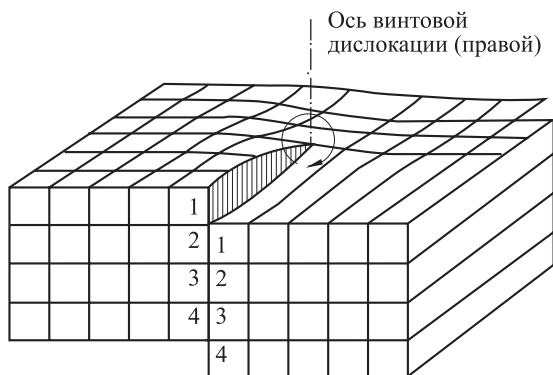


Рис. 3.10. Возникновение винтовой дислокации

Дефекты любого типа в кристалле влияют на его свойства: изменяют механическую структуру, окраску, электропроводность, теплопроводность и др.

3.6. Понятие о жидких кристаллах

При охлаждении некоторые жидкие вещества переходят в новое состояние, похожее и на жидкое и на твердое, в котором они сохраняют текучесть, но уже проявляют анизотропные свойства и обладают определенной упорядоченностью структуры. Такое состояние вещества называют *жидкокристаллическим*.

Жидкокристаллическое состояние проявляется в определенном температурном интервале, ниже которого вещества ведут себя

как кристаллы, проявляя анизотропию в свойствах, выше — как изотропные жидкости.

По степени молекулярной упорядоченности жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твердыми кристаллами, в которых существует трехмерный дальний порядок, и жидкостями, имеющими только ближний порядок в расположении частиц. Поэтому жидкокристаллическое состояние часто называют *мезоморфным* (от греч. *μεσος* — промежуточный), а само вещество — *мезофазой*. Наиболее часто жидкокристаллическое состояние встречается у органических веществ, молекулы которых имеют удлинненную или дискообразную форму. Своеобразное сочетание свойств, присущих как жидкостям, так и кристаллам, обусловлено особенностью внутренней молекулярной структуры жидких кристаллов.

Различаются три основных типа жидких кристаллов: смектический, нематический и холестерический.

Смектические (от греч. *σμηκτική* — мыло) жидкие кристаллы (рис. 3.11) образуются веществами, молекулы которых имеют вытянутую сигарообразную форму, причем они ориентированы параллельно друг другу во всем объеме и формируют тонкие слои. Смектическими жидкими кристаллами являются, например, радужные мыльные пузыри. Смектический слой обладает важнейшей характеристикой твердого кристалла — анизотропией оптических свойств, так как вдоль длинной оси молекул свет распространяется с меньшей скоростью, чем поперек нее, и показатели преломления в жидком кристалле в этих направлениях различны.

Второй тип жидкокристаллических веществ называется *нематическим* (от греч. *νήμα* — нитка) (рис. 3.12). У нематических кри-

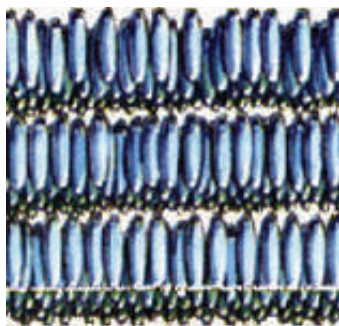


Рис. 3.11. Смектический тип жидкого кристалла



Рис. 3.12. Нематический тип жидкого кристалла

сталлов оси молекул ориентированы с небольшими отклонениями вдоль некоторого направления. Эти вещества содержат нитевидные частицы, которые либо прилипают к стенкам сосуда, либо остаются свободными. Нити выглядят «причесанными» и направлены параллельно друг другу, но могут скользить вверх и вниз.

Подходящая аналогия для нематических жидких кристаллов — длинная коробка с короткими карандашами, которые могут свободно поворачиваться вокруг своей оси, перемещаться вдоль коробки, но никогда не встают поперек. Нематические жидкие кристаллы не такие упорядоченные, как смектические. Тем не менее они тоже оптически анизотропны и под микроскопом дают «муаровую» текстуру с чередующимися светлыми и темными полосами.

Частицы нематического жидкого кристалла реагируют на электрическое и магнитное поле так же, как железные опилки, располагаясь самым упорядоченным образом вдоль силовых линий.

Холестерические жидкие кристаллы (рис. 3.13) — это в основном производные холестерина. У холестерических жидких кристаллов оси молекул ориентированы не во всем объеме кристалла, как у нематических кристаллов, а только в плоскостях.

Направление ориентации молекул в двух соседних плоскостях различается на небольшой угол ($0,5^\circ$), поэтому при переходе от одного слоя к другому молекулы поворачиваются подобно винту, образуя спираль.

Холестерическое состояние по степени упорядоченности является промежуточным между нематическим и наиболее упорядоченным — смектическим. В силу столь своеобразного строения эти жидкие кристаллы обладают необычными оптическими

свойствами. Дневной свет, проходя через такие вещества, распадается на два луча, которые преломляются по-разному. Когда бесцветный, как вода, холестерический жидкий кристалл попадает в зону с изменяющейся температурой, он принимает яркую окраску.

Из каждой тысячи новых органических соединений, синтезируемых в лабораториях мира, по крайней мере пять могут образовывать жидкие кристаллы. Универсальные свойства таких

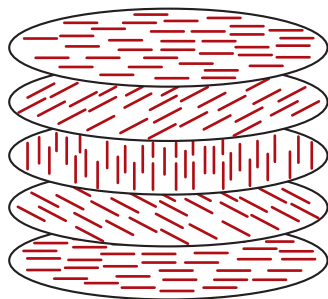


Рис. 3.13. Холестерический тип жидкого кристалла

веществ дают возможность использовать их во многих областях науки и техники, в частности при изготовлении жидкокристаллических дисплеев, плоских экранов, циферблатов часов, микрокалькуляторов, термометров.

Протоплазма живой клетки по ряду свойств близка к жидкокристаллическому состоянию. Распространение импульса возбуждения по нерву может быть описано переходами различных жидкокристаллических состояний.

Задания для самостоятельного выполнения

1. В чем различие аморфного и кристаллического состояний веществ?

2. Если тело обладает анизотропией свойств, означает ли это, что оно кристаллическое?

3. Объясните, почему молекулы галогенов образуют молекулярные, а не ионные, кристаллы.

4. Из всех известных к настоящему времени веществ алмаз обладает наибольшей твердостью, графит относится к веществам с наименьшей твердостью — его можно поцарапать даже ногтем, при этом связи C—C в графите прочнее связей в алмазе. Как это объяснить?

5. Почему алмаз является диэлектриком, а графит обладает электропроводностью?

6. Что показывает КЧ частицы в кристалле?

7. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами: а) 18, б) 30? Укажите, какие связи имеются в этих кристаллах и какие свойства характерны для них.

8. Определите структурный тип решетки (кубическая гранецентрированная, кубическая объемно-центрированная или алмазоподобная), в которой кристаллизуется германий. Рассчитайте атомный радиус элемента, используя экспериментальные данные: плотность Ge $\rho = 5350 \text{ кг/м}^3$, ребро куба $a = 5,65 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

9. Определите формулу соединения, кристаллизующегося в кубической сингонии, содержащего целое число атомов Fe и O, по следующим данным: ребро куба $a = 8,41 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, плотность вещества $\rho = 5170 \text{ кг/м}^3$, число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 8$.

10. Охарактеризуйте жидкокристаллическое состояние вещества. Какие особенности строения и свойств обеспечили жидким кристаллам широкое применение в оптико-электронном приборостроении?

МОДУЛЬ 2

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава 4. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

4.1. Свойства *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов

Физико-химические свойства элементов и их соединений зависят от положения элемента в Периодической системе, которое определяется электронной структурой атома. Периодическое повторение электронных структур атомов (см. гл. 2) обуславливает периодичное изменение свойств элементов и их соединений: радиусов атомов; энергии ионизации и сродства к электрону; электроотрицательности; физических и химических свойства веществ.

Из известных к настоящему времени 118 химических элементов в земной коре обнаружено 88. Практически отсутствуют $^{210}_{85}\text{At}$ и $^{223}_{87}\text{Fr}$, а $^{98}_{43}\text{Tc}$ и трансурановые элементы, стоящие в Периодической системе после $^{238}_{92}\text{U}$, получены искусственным путем.

Все элементы по электронной структуре подразделяются на семейства *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов, у которых заполняется соответственно *s*-, *p*-, *d*- или *f*-подуровень.

Более 80 элементов относятся к металлам, это все *s*-элементы (за исключением H и He), *d*-, *f*- и некоторые *p*-элементы.

Условную границу между металлами и неметаллами можно провести по диагонали: B–Si–As–Te–At, левее которой расположены металлы, правее — неметаллы.

Для элементов, относящихся к одному семейству, характерны близость и закономерное изменение физических и химических свойств.

Под общими химическими свойствами элементов будем понимать такие свойства, как металлический или неметаллический характер элемента, его кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

Металлический или неметаллический характер элемента можно оценить величиной электроотрицательности χ : чем меньше χ ,

тем в большей мере проявляется металлическая природа элемента, поскольку для металлов нетипично присоединение электрона, и наоборот, чем больше χ , тем сильнее выражены неметаллические свойства.

4.2. Физико-химические свойства металлов

Металлы — это простые вещества, при атмосферных условиях находящиеся в твердом состоянии, кроме ${}^{200}_{80}\text{Hg}$. Металлы обладают способностью хорошо отражать электромагнитное излучение в видимом диапазоне частот, что обуславливает их блеск и непрозрачность; имеют высокую электро- и теплопроводность; кристаллизуются преимущественно в плотноупакованных кубической и гексагональной решетках (табл. 4.1).

В технике металлы классифицируют по некоторым физическим свойствам. По плотности различают *легкие* ($\rho < 5000 \text{ кг/м}^3$) и *тяжелые* ($\rho > 5000 \text{ кг/м}^3$) металлы. Самым легким металлом является литий Li ($\rho = 530 \text{ кг/м}^3$); к самым тяжелым относят платиновые металлы, максимальную плотность имеет осмий Os ($\rho = 22\,500 \text{ кг/м}^3$).

По температуре плавления различают металлы *легкоплавкие* — с температурой плавления ниже 1000°C и *тугоплавкие* — выше 1500°C . Минимальную температуру плавления имеет ртуть Hg ($-38,89^\circ\text{C}$), максимальную — вольфрам W (3395°C).

По отношению к внешним магнитным полям различают металлы: *ферромагнитные*, способные намагничиваться в слабых магнитных полях (Fe, Co, Ni); *парамагнитные* — проявляющие слабую способность к намагничиванию (Al, Cr, Ti); *диамагнитные* — не притягиваемые к магниту (Bi, Pb, Cu).

Металлы также подразделяют на черные и цветные. К *черным* принято относить железо, сплавы на его основе и металлы, которые применяются в этих сплавах (Mn, Cr). Остальные металлы относят к *цветным*.

Все металлы в свободном состоянии — *восстановители*, в химических соединениях их простые ионы всегда положительны. Металлы активно вступают во взаимодействие с элементарными окислителями с большой электроотрицательностью, к которым относятся галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), O_2 , S и др.

Таблица 4.1

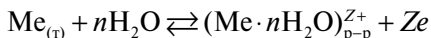
Сравнительная характеристика свойств металлов и неметаллов

Вещество	Физические свойства	Химические свойства		
		Характер оксидов	Окислительно-восстановительные свойства	Состояние в водном растворе
Металл	<p><i>Тип химической связи</i> — металлическая</p> <p><i>Агрегатное состояние</i> — твердые, кристаллические вещества (за исключением Hg)</p> <p>Металлический блеск, серая окраска (за исключением Au, Cu, Cs)</p> <p>Механическая прочность, пластичность, ковкость, высокая электро- и теплопроводность</p>	<p>Основной (Na_2O, FeO), амфотерный (Al_2O_3, Fe_2O_3), кислотный (V_2O_5, Cr_2O_3)</p>	<p>Только восстановители</p>	<p>Катионы (Me^{z+}); оксокатионы (TiO^{2+}, VO^{3+}); оксоанионы (MnO_4^{2-}, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$); комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6]^{2-}$</p>
Неметалл	<p><i>Тип химической связи</i> — ковалентная</p> <p><i>Агрегатное состояние</i> — различное: газы (H_2, Cl_2), жидкости (Br_2), твердые вещества (P, S)</p> <p>Отсутствие блеска (за исключением I, Si, Ge, Sb, Te), разная окраска</p> <p>В твердом состоянии — хрупкость, отсутствие электрической проводимости (преимущественно диэлектрики, полупроводники — B, Si, Ge), низкая теплопроводность</p>	<p>Кислотный (SO_3, P_2O_5)</p>	<p>Преимущественно окислители</p>	<p>Анионы (F^-, S^{2-}); оксоанионы (CO_3^{2-}, ClO_4^-, SO_4^{2-})</p>

Химическая активность металлов, т. е. способность отдавать электроны, определяется энергией ионизации атома I в газовой фазе:



и стандартным электродным потенциалом φ^0 в растворе (подробнее см. разд. 19.4), определяющим положение металла в ряду активностей:



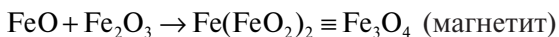
В водных растворах металлы могут находиться в виде катионов (например Na^+ , Al^{3+}), оксокатионов (TiO^{2+} , UO_2^{2+}), комплексных ионов ($[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$), оксоанионов (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), полиядерных ионов ($\text{Mo}_2\text{Cl}_6^{2-}$) и др.

Распространенность металлов в природе различна, наиболее распространены (% , мас.): Al (8,8), Fe (4,65), Ca (3,6), Na (2,64), K (2,5), Mg (2,1), Ti (0,57).

В свободном виде в земной коре в виде вкраплений в горные породы или в россыпях, образовавшихся в результате разрушения горных пород, встречаются Au, Ag, металлы платиновой группы (МПП), Hg, Cu; остальные элементы находятся в форме химических соединений: оксидов, галогенидов, силикатов, сульфидов и др.

Оксидные руды представляют собой соединения металлов (Al, Fe, Cr, Mn и др.) с кислородом. Оксиды металлов могут образовывать соединения между собой, если они находятся в различных степенях окисления, или с оксидами неметаллов. Примером простых оксидных руд и минералов могут служить: гематит Fe_2O_3 , гетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, рутил TiO_2 , пиролюзит MnO_2 и др.

Сложными оксидными рудами являются соединения двух оксидов, из которых один обладает основным характером, а другой — амфотерным или кислотным. В общем случае это могут быть оксиды одного и того же металла. Например, основной оксид FeO может образовать соль с амфотерным оксидом Fe_2O_3 :



Встречаются довольно часто соединения типа $\text{Э}_1\text{O} \cdot \text{Э}_2\text{O}_3$, имеющие кристаллическую структуру шпинели $\text{Э}_1^{2+}[\text{Э}_2^{3+}\text{O}_4]$, например: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (хромистый железняк); $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (магнезиальная шпинель). Могут быть и другие сочетания, например: $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \equiv \text{Mn}_3\text{O}_4$ — гаусманит, имеющий другую кристаллическую структуру.

Карбонатные руды легко переходят в оксидные, разлагаясь при нагревании: мрамор, мел, известняк (CaCO_3); магнезит (MgCO_3); малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) и др.

Сульфатные и фосфатные руды практически не используют для получения металлов, так как в этом случае очень трудно избавиться от серы и фосфора, являющихся вредными примесями в любом металле. Сульфаты меди и цинка используют для получения вторичных металлов, т. е. при переработке вторичного сырья и отходов цветных металлов.

Силикатные и алюмосиликатные руды очень трудно поддаются переработке ввиду их большой устойчивости. Например, полевошпат — ортоклаз ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) имеет очень сложное строение. Из алюмосиликатных руд добывают только те металлы, которые в других соединениях не встречаются: бериллий получают из минерала берилла ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) — элементы, входящие в алюмосиликат бериллия, переводят в галогениды, затем разделяют их и, наконец, выделяют металл.

Сульфидные руды образуют очень многие металлы, например: пирит, или железный колчедан (FeS_2), свинцовый блеск (PbS), медный колчедан ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}_2$), молибденит (MoS_2), цинковая обманка (ZnS) и др. Обычно сульфидные руды полиметаллически, т. е. содержат несколько металлов одновременно, поэтому получение металлов из них всегда связано с разделением.

Галидные руды — каменная, или поваренная, соль (NaCl), сильвин (KCl), карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) используются преимущественно для получения активных металлов.

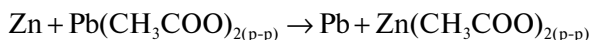
Все **методы получения металлов** сводятся к восстановлению их из ионного состояния:



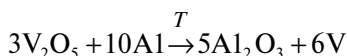
их подразделяют на три группы.

1. *Вытеснение металла более активным металлом.* Этот процесс может происходить как при низкой температуре в водных растворах (*гидрометаллургия*), так и при высокой температуре в расплавах (*металлотермия*):

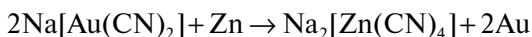
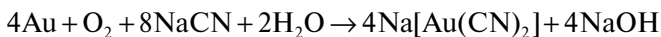
гидрометаллургия



алюмотермия

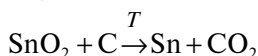
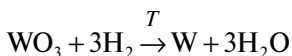
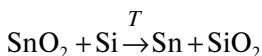


Гидрометаллургические методы используют и для получения металла, и для отделения его от пустой породы. Например, для отделения золота от породы его сначала растворяют в цианиде натрия в присутствии кислорода, а затем восстанавливают из раствора более активным металлом:

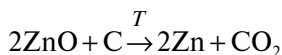
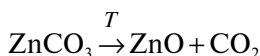
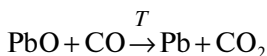
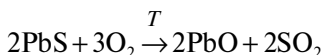


Особое место в гидрометаллургии занимает экстракция — извлечение нужного компонента раствора с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором.

2. *Восстановление металлов неметаллами* ($\text{H}_{2(\text{r})}$, $\text{C}_{(\text{графит})}$, Si), а также другими веществами, например $\text{CO}_{(\text{r})}$. Этот процесс происходит только при высокой температуре и называется *пирометаллургией*:

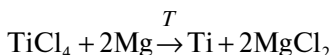
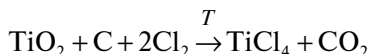


Сульфидные руды сначала подвергают окислительному обжигу, карбонатные — прокаливанию; полученные оксиды затем восстанавливают:



Методом пирометаллургии получают большое количество различных металлов.

К пирометаллургии относят обычно и *хлорную металлургию*. Сущность метода заключается в хлорировании исходной руды, часто — в присутствии восстановителя, и дальнейшем восстановлении хлоридов:



Преимуществами метода хлорирования являются высокая скорость процесса, полнота использования сырья, возможность разделения большого количества компонентов за счет различной летучести и термической устойчивости хлоридов.

3. *Восстановление металлов при электролизе* (подробнее см. разд. 20.1). Электролиз можно вести в водных растворах (*гидроэлектрометаллургия*) и в расплавах солей или оксидов при высокой температуре (*пироэлектрометаллургия*).

Электрометаллургическими процессами можно выделить металл любой химической активности, но только из соединений ионного типа, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. Обычно электрометаллургию применяют для получения металлов высокой химической активности (Na, K, Be, Mg, Ca, Al), которые другими методами получить практически невозможно, или для дополнительной очистки металла (*электрорафинирование*).

Металлы высокой чистоты обладают лучшими физико-химическими и механическими свойствами: у них выше пластичность, прочность, коррозионная стойкость. Степень очистки металлов и сплавов определяется количеством содержащихся в них нежелательных примесей: O, H, N, S, P, C.

Физические свойства металлов обусловлены особым типом химической связи — металлической связью, которая характеризуется наличием в кристаллах металлов «свободных» электронов, является ненасыщенной и ненаправленной (см. разд. 2.9). Металлическая связь определяет электро- и теплопроводность металлов, эмиссионные и некоторые другие свойства.

Связь между тепло-, электропроводностью и температурой выражается уравнением Видемана — Франца — Лоренца:

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = \text{const} = 2,4 \cdot 10^{-8},$$

где λ — удельная теплопроводность, Вт · м⁻¹ · К⁻¹; σ — удельная электропроводность, См; T — абсолютная температура, К.

Электропроводность металлов различается. Если самое ее высокое значение у серебра Ag принять за 100 %, то относительная электропроводность меди Cu составит 92; Al — 50; Fe — 12.

Электропроводность металлов уменьшается при нагревании и увеличивается при охлаждении. Некоторые металлы при очень низкой температуре, близкой к абсолютному нулю, переходят в состояние сверхпроводимости, т. е. проводят электрический ток практически без потерь.

Некоторые металлы обладают способностью испускать поток электронов при получении дополнительной энергии, не переходя при этом в состояние иона. Это явление называется *электронной эмиссией*; энергия, ее вызывающая, — работой выхода электронов. В зависимости от способа возбуждения различают *термоэлектронную эмиссию*, вызываемую нагреванием; *фотоэлектронную*, вызываемую облучением; *экзоэлектронную*, возникающую при разрушении металла в условиях высокого вакуума, и *автоэлектронную*, возникающую при наложении электрического поля.

Работа выхода электронов почти вдвое меньше энергии ионизации свободного атома металла (табл. 4.2).

Таблица 4.2

**Энергия ионизации и работа выхода электронов
для некоторых металлов 6-го периода**

Металл	Первая энергия ионизации, I_1 , эВ	Работа выхода электрона, ϕ , эВ	Металл	Первая энергия ионизации, I_1 , эВ	Работа выхода электрона, ϕ , эВ
Cs	3,86	1,81	W	7,98	4,50
Ba	5,21	2,4	Re	7,87	5,0
Ta	7,7	4,12	Pt	8,96	5,32

На границе раздела двух металлов возникает контактная разность потенциалов, что обусловлено различной работой выхода электрона у соприкасающихся металлов. Некоторые пары металлов обладают значительной контактной разностью потенциалов, величина которой зависит от температуры. Это используют, например, для измерения температуры с помощью термопар. Термопары с почти линейной зависимостью термоэлектродвижущей силы от температуры изготавливают из платины и сплава ее с родием. Для измерения очень высокой температуры используют термопары из вольфрама и рения, вольфрама и графита. Но такие термопары требуют защиты от окислительной атмосферы, так как оксиды рения и вольфрама очень летучи, не говоря уже о графите.

Кристаллические структуры металлов отличаются высокими КЧ (8–12) и относятся к кубической системе — ОЦК или ГЦК либо к гексагональной системе — гексагональная плотноупакованная (ГПУ).

Многие металлы обладают полиморфизмом. Например, железо может образовывать и решетку ОЦК (α - и β -Fe), и решетку ГЦК (γ -Fe).

Температура плавления у разных металлов различна. Наиболее низкая температура плавления у щелочных металлов (например, $T_{\text{пл Cs}} = 28,55^\circ\text{C}$), наиболее высокая — у d -металлов (например, $T_{\text{пл W}} \sim 3400^\circ\text{C}$).

Механические свойства металлов разнообразны: одни характеризуются высокой прочностью, другие — высокой пластичностью. Пластичность, упругость, прочность и иные свойства определяют способность металлов под воздействием внешних сил изменять свою первоначальную форму. Наиболее пластично золото: его можно превратить в тончайший полупрозрачный лист и невидимую невооруженным глазом проволоку или фольгу. На прочность и пластичность металла существенное влияние оказывают температура и давление. При нагревании прочность металла обычно уменьшается, а пластичность увеличивается. Аналогично действует и давление. Сталь, например, под давлением в несколько тысяч гигапаскалей становится такой же пластичной, как свинец.

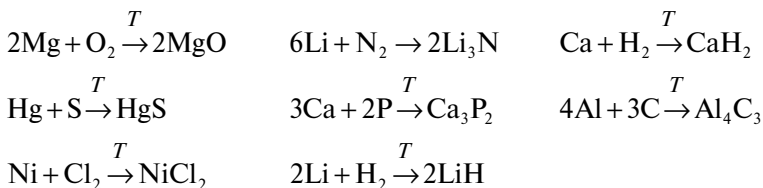
На механические и физические свойства металлов влияют несовершенства кристаллической структуры — фазовая неоднородность, вакансии, дислокации, которые концентрируются на границе между отдельными металлическими зернами.

Хотя в Периодической системе более 80 металлов, их разнообразные свойства не могут удовлетворить запросы техники. Поэтому металлы, как правило, используют в виде сплавов, состоящих из двух, трех компонентов и более.

Общие химические свойства металлов. Все металлы являются восстановителями и реагируют как с элементарными окислителями — неметаллами (O_2 , S, галогенами и др.), образуя бинарные соединения, так и со сложными окислителями, к которым прежде всего относятся кислоты.

Все металлы окисляются F_2 и могут окисляться Cl_2 . Большинство металлов (кроме золота и МПГ) окисляются Br_2 и O_2 . Многие металлы взаимодействуют с S, C, N_2 . Непосредственно с H_2 соединяются щелочные и щелочноземельные металлы.

Приведем примеры реакций:

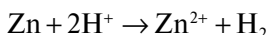


Среди соединений металлов с неметаллами небольшой электроотрицательности (В, С, Si и некоторыми другими) особое место занимают соединения внедрения, или металлоподобные соединения. Такие вещества, образованные, как правило, *d*-металлами, например VB_2 , Fe_3C , W_2C , обладают металлической проводимостью и повышенной твердостью. Они образуют соединения нестехиометрического состава.

Взаимодействие с кислотами, щелочами и водой у металлов различной химической активности отличается, хотя и существуют общие закономерности.

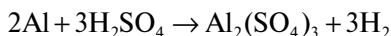
В химической практике чаще всего используются соляная, серная и азотная кислоты. Состав продуктов взаимодействия с ними в значительной степени зависит от концентрации кислоты, активности металла и температуры.

Роль окислителя в HCl и других бескислородных кислотах выполняют ионы H^+ , поэтому с ними взаимодействуют металлы, стоящие в ряду активностей до водорода, вытесняя его, например:



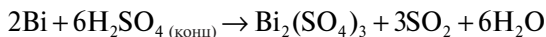
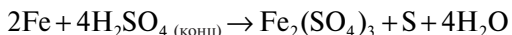
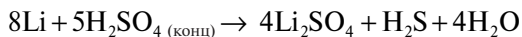
Металлы, стоящие в ряду активностей после водорода (Cu, Ag, Au), с указанными кислотами не взаимодействуют без дополнительных окислителей.

Разбавленная H_2SO_4 , в которой окислителем является ион H^+ , реагирует с металлами различной химической активности аналогично HCl с выделением H_2 , например:



В случае образования малорастворимых солей взаимодействие практически не осуществляется из-за образования солевых пленок. Так, в случае свинца на его поверхности образуются малорастворимые PbCl_2 или PbSO_4 .

В концентрированной H_2SO_4 окислителем является сульфат-ион SO_4^{2-} , поэтому с ней взаимодействуют и некоторые металлы, стоящие в ряду активности после водорода (Cu, Ag и др.). Продукты окисления металла — сульфаты и продукты восстановления кислоты зависят от химической активности металла, концентрации кислоты и температуры. При использовании активного металла, кислоты средней концентрации и нагревания в реакции выделяется H_2S ; менее активный металл восстанавливает кислоту до S, малоактивный — до SO_2 , например:

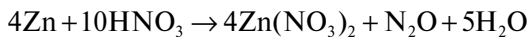


Некоторые металлы средней активности (Fe, Co, Ni, Cr и др.) пассивируются *холодной* концентрированной (~98 %) серной кислотой, которая упрочняет нерастворимые оксидные пленки на их поверхности, и без нагревания с ней не взаимодействуют.

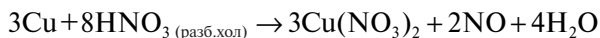
Взаимодействие металлов с таким сильным окислителем, как *азотная кислота*, в которой окислителем является ион NO_3^- , может приводить к образованию продуктов с разными степенями окисления азота в зависимости от концентрации кислоты, активности металла и температуры процесса. Так, химически активные металлы восстанавливают NO_3^- до NH_3 , который в кислотной среде образует ион аммония $[\text{NH}_4]^+$, например:



При нагревании реакция протекает иначе:

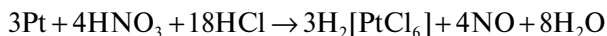


Обычно при взаимодействии металлов с азотной кислотой продуктами реакции являются NO или NO_2 , но чаще всего они выделяются совместно и преобладание одного из оксидов определяется концентрацией азотной кислоты и температурой процесса, например:

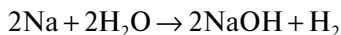


Концентрированная холодная азотная кислота, аналогично серной, пассивирует некоторые химически довольно активные металлы (например, Al, Cr, Fe).

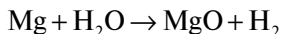
Окислительную способность азотной кислоты можно усилить, добавив к ней комплексообразователи, например, соляную кислоту («царскую водку») или плавиковую HF. Эти смеси применяются для растворения самых пассивных металлов (Au, Pt):



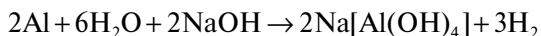
С водой реагируют металлы высокой химической активности (щелочные и щелочноземельные) при комнатной температуре с вытеснением H_2 и образованием гидроксидов, например:



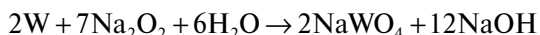
Химически менее активные металлы вступают в реакцию с водой при нагревании, образуя оксиды:



С водными растворами щелочей могут реагировать металлы, оксиды которых проявляют амфотерные свойства, образуя комплексные анионы с лигандами в виде гидроксид-ионов, например:

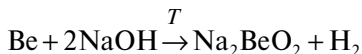


Металлы, образующие соединения с переменными степенями окисления (*d*-металлы) растворяются в воде или водных растворах щелочей в присутствии сильных окислителей (обычно пероксида щелочного металла), например:



Такие реакции характерны для металлов, проявляющих в соединениях высшие степени окисления (V, Nb, W, Mn и др.).

При сплавлении амфотерных металлов со щелочами образуются соли кислородсодержащих кислот, например:



Пыль и пары некоторых металлов и их соединений токсичны, предельно допустимые концентрации (ПДК) таких веществ в рабочей зоне малы. Наиболее токсичные металлы (ПДК в воздухе, мг/м³): Be (10⁻⁵), Tl (10⁻⁴), Hg (10⁻⁴), Pb (10⁻³), Cd (10⁻³), Ni (10⁻¹).

4.3. Понятие о сплавах

Как уже отмечалось, металлы в чистом виде в технике используются редко, обычно применяются сплавы, содержащие разные металлы. Свойства сплавов отличаются от свойств отдельных компонентов, используемых для их изготовления (табл. 4.3).

В основе теории сплавов лежит физико-химический анализ, главные положения которого заложены в работах М.В. Ломоносова, Д.И. Менделеева и всесторонне развиты Н.С. Курнаковым (1912—1914). Сущность метода заключается в исследовании функциональной зависимости между некоторым физическим свойством системы и концентрациями компонентов, на основании

которой строится диаграмма состояния «свойство — состав». Физико-химический анализ вследствие наглядности и объективности широко используется для изучения фазовых равновесий в двух- и трехкомпонентных системах с твердыми фазами, он незаменим в производстве жаропрочных, коррозионно-устойчивых видов стали, магнитных, полупроводниковых и других сплавов.

Таблица 4.3

Физико-механические свойства Al, Cu, Zn и их сплавов

Свойство	Металл			Сплав		
	Al	Cu	Zn	Дюраль Д-1	Бронза А-5	Латунь
Предел прочности σ_s , МПа	78,3	210,5	127,0	410	784	665
Относительное удлинение δ , %	40	60	5–20	18,0	4,0	3–4
Твердость по Бринеллю НВ, МПа	196	344	До 200	980	1960	1375
Содержание компонентов, %	100 Al	100 Cu	100 Zn	3,8–4 Cu 0,4–0,8 Mg 0,4–0,8 Mn Остальное — Al	5,0 Al Остальное — Cu	38 Zn Остальное — Cu

Сплавы обычно получают в результате кристаллизации расплавленных компонентов, которые в жидком состоянии образуют между собой растворы-расплавы; в твердом состоянии могут быть полностью взаимно нерастворимы, или обладают неограниченной или ограниченной растворимостью, или образуют химические соединения.

Образование различных типов сплавов зависит от соотношения атомных радиусов компонентов, типа кристаллической структуры, химического состава и отражается в разных типах диаграмм состояния. Диаграммы состояния систем с твердыми фазами (их также называют диаграммами плавкости) экспериментально изучают методом термического анализа при постоянном, как правило, атмосферном давлении.

Сущность метода состоит в измерении температуры в процессе охлаждения расплавленной смеси известного состава и построе-

нии *кривой охлаждения* температура — время. Процессы, сопровождающиеся выделением теплоты (кристаллизация, химические реакции, полиморфные превращения и др.), отражаются на кривой охлаждения горизонтальными участками или участками с замедленной скоростью охлаждения. Для составления диаграммы снимают кривые охлаждения ряда смесей с различной концентрацией компонентов, все температурные остановки и точки излома кривых переносят на координатную сетку температура — состав и соединяют полученные точки.

Рассмотрим некоторые типы *двухкомпонентных сплавов* и соответствующие им диаграммы состояния.

1. *Сплав, компоненты которого нерастворимы в твердом состоянии*. Такие сплавы образуют металлы, отличающиеся свойствами и типом кристаллической структуры, например сплав висмута и кадмия. В расплавленном состоянии металлы образуют растворы неограниченной растворимости, а при затвердевании сплава первым кристаллизуется тот компонент, концентрация которого в жидком растворе больше.

На рис. 4.1 приведена диаграмма состояния сплава, состоящего из двух компонентов А и В, температуры плавления которых на оси температур отображаются точками А и В. Все поле диаграммы разделено на несколько областей линиями АЕВ и ДЕС. Выше линии АЕВ оба компонента находятся в жидком состоянии (ж), ниже линии ДЕС — в твердом состоянии. Линия АЕВ называется *ликвидус* (от лат. *liquidus* — жидкий); линия ДЕС — *солидус* (от лат. *solidus* — твердый).

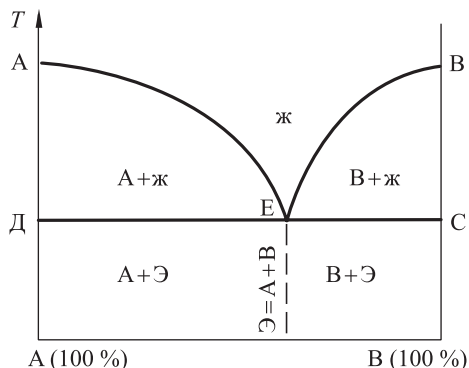


Рис. 4.1. Диаграмма состояния сплава, компоненты которого нерастворимы в твердом состоянии (сплав с эвтектикой)

В областях АЕД и ВЕС сплав двухфазный, содержит кристаллы одного из компонентов и жидкий расплав. При охлаждении расплава любого состава до температуры, изображаемой изотермой ДЕС, начинают одновременно кристаллизоваться оба компонента, образуя мелкокристаллическую смесь обоих кристаллов. Механическая смесь кристаллов двух компонентов, одновременно кристаллизующихся из расплава при постоянной и самой низкой температуре, называется *эвтектикой* (от греч. *eutektos* — легко плавящаяся): $\Theta = A + B$. Температура и состав сплава (точка E), определяющие условия ее существования, называются *эвтектическими*. Такая система может существовать только при строго определенных температуре и концентрации для каждого сплава. Сплавы этого типа называются *эвтектическими*, они относятся к легкоплавким, например, сплав висмута и кадмия (Bi — 60 %, Cd — 40 %) плавится при температуре 144 °С; сплав висмута со свинцом (Bi — 55,5 %, Pb — 44,5 %) — при 124 °С.

Эвтектические сплавы используют для пайки микросхем, в системах раннего оповещения возгораний — в качестве датчиков температуры или клапанов пожаротушения, в медицине — для фиксации костей и протезирования, в качестве теплоносителей и т. д.

2. *Сплав, компоненты которого неограниченно растворимы в твердом состоянии.* Неограниченной растворимостью в твердом состоянии обладают вещества, имеющие близкие значения атомных или ионных радиусов, сходный химический состав и одинаковый тип кристаллической решетки (так называемые изоморфные вещества).

При совместной кристаллизации из раствора они образуют общую кристаллическую решетку (твердый раствор замещения), в которую входят атомы или ионы двух или нескольких компонентов. Так, Cu имеет ГЦК-решетку со стороной куба $a = 0,36147$ нм и, образуя непрерывные твердые растворы замещения с Ni, постепенно приобретает структуру ГЦК со стороной куба $a = 0,352855$ нм, что соответствует уже чистому Ni. На кривых охлаждения в этом случае горизонтальные площадки не наблюдаются, а существуют только точки перегиба начала и конца кристаллизации.

На рис. 4.2 представлена диаграмма сплава, компоненты которого А и В образуют непрерывный ряд жидких и твердых растворов.

Линия АaВ — ликвидус, линия АбВ — солидус. Кристаллизация сплава начинается на линии ликвидуса. Растущий кристалл

твердого раствора в среде жидкого раствора, в зависимости от температуры изменяет свой состав и постепенно приближается к составу раствора в конце кристаллизации, который соответствует исходному составу сплава.

Сплавы такого типа являются гомогенными и отличаются постепенным изменением физических свойств с изменением состава. К таким сплавам относятся системы Cu—Ni, W—Nb, V—Mo.

3. Сплав, компоненты которого образуют химическое соединение. При взаимодействии компонентов возможно образование химических соединений, устойчивых в твердом состоянии, — так называемых *интерметаллидов*, которые могут рассматриваться как новые компоненты сплава.

Химический состав и свойства соединений, возникающих при образовании сплавов металлов, зависят от расположения компонентов в Периодической системе. Соединения с металлами могут образовывать не только металлы, но и неметаллы с небольшой электроотрицательностью, такие как C, Si, B, N, P, S.

Типичные интерметаллиды образуются между металлами, расположенными в разных группах Периодической системы; они имеют свою кристаллическую решетку, более высокую температуру плавления, обладают пониженной пластичностью, меньшей электро- и теплопроводностью по сравнению с исходными компонентами.

Если при сплавлении веществ между ними образуется химическое соединение (AB), то на диаграмме состояния появляется максимум, отвечающий составу соединения (рис. 4.3). Такие диаграммы рассматриваются как совокупность двух диаграмм состояния, представленных на рис. 4.1. Они имеют две эвтектические точки E_1 и E_2 , три температуры плавления, соответствующие температурам плавления чистых компонентов A и B и химического соединения AB, общую ординату, отвечающую составу химического соедине-

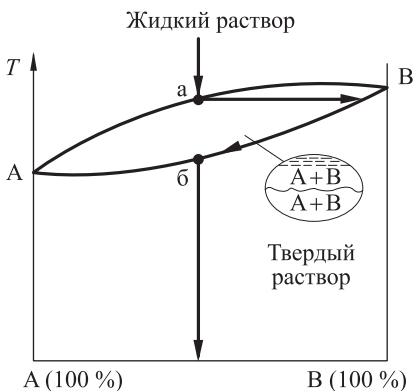


Рис. 4.2. Диаграмма состояния сплава, компоненты которого образуют твердый раствор неограниченной растворимости

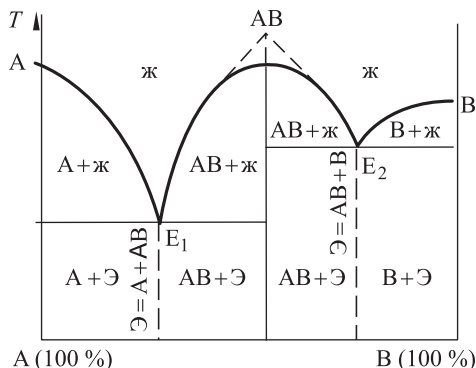


Рис. 4.3. Диаграмма состояния сплава, компоненты которого образуют химическое соединение AB постоянного состава

ния, и две изотермы, соответствующие кристаллизации эвтектик E_1 и E_2 .

Острый максимум соответствует соединению, устойчивому и в твердом, и в жидком состоянии, плавящемуся без разложения (конгруэнтно). Пологий максимум указывает на частичное разложение соединения при плавлении. Если в системе образуется несколько соединений, то на диаграмме состояния появляется несколько максимумов, отвечающих разным составам. В твердом состоянии сплав состоит из компонента A или B и химического соединения. Состав химического соединения не является стехиометрическим, например, Mg_3Cd , $MgZn_2$, Cu_9Al_4 и др.

Возможны и более сложные диаграммы плавкости. Реальные диаграммы, используемые для разработки промышленных сплавов, представляют собой, как правило, сочетание нескольких диаграмм. Увеличение числа компонентов до трех требует построения пространственных диаграмм состояния. Обычно в таких случаях рассматриваются частные решения при постоянном содержании нескольких компонентов.

Интерметаллиды используют как магнитные материалы ($SmCo_5$, Fe_3Ni , Cu_2MnAl и др.), сверхпроводники (Nb_3Sn и др.); на основе интерметаллидов созданы защитные покрытия из тугоплавких металлов (Ni_3Al , Ni_3Nb , Ti_3Al и др.) и т. д. Интерметаллиды входят в состав высокопрочных конструкционных материалов, обеспечивая их высокую прочность, сохраняющуюся в условиях длительной работы при повышенной температуре.

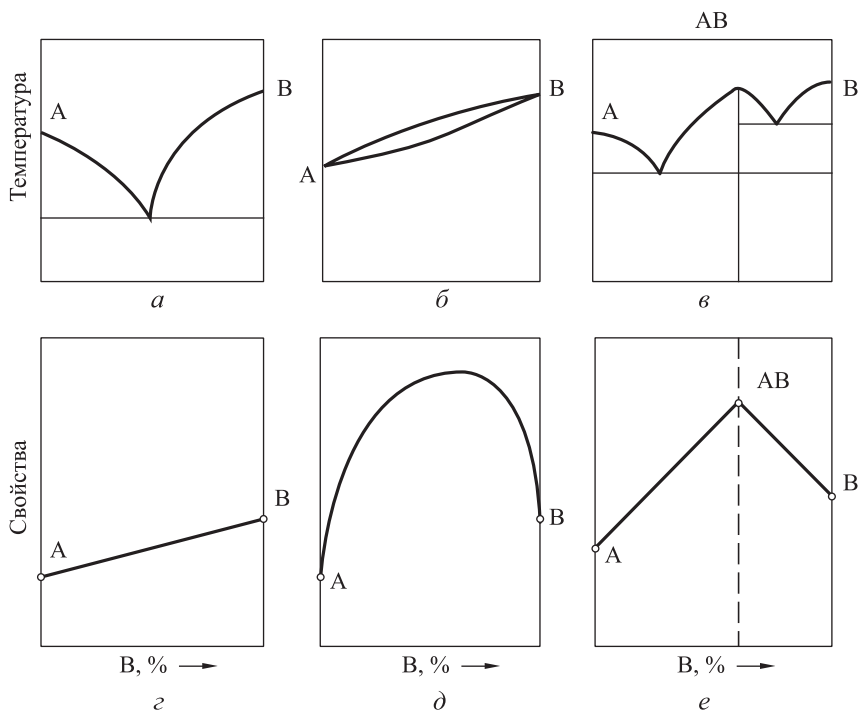


Рис. 4.4. Типы диаграмм состояния (*a*, *б*, *в*) и характер изменения свойств (*з*, *д*, *е*) при изменении состава сплава

Между типом диаграммы состояния и характером изменения физических свойств сплава существует определенная связь. Зная тип диаграммы состояния сплава, можно прогнозировать характер изменения механических свойств, например, температуры плавления, твердости, прочности (рис. 4.4).

Задания для самостоятельного выполнения

1. Какие физические и химические свойства отличают металл от неметалла? Приведите уравнения соответствующих реакций.
2. Предложите химические способы разделения сплава меди с оловом.
3. В какой серной кислоте — разбавленной или концентрированной можно полностью растворить сплав меди и алюминия? Напишите уравнения реакций.

4. Определите массу хрома, которую можно получить из 200 г оксида хрома (III), содержащего 5 % примесей, используя метод алюмотермии.

5. Один из видов бронзы содержит металлы, % (мас.): Cu — 85; Pb — 12; Zn — 3. Какой объем H_2 (н.у.) выделится при взаимодействии 500 г этого сплава с избытком соляной кислоты?

6. Объясните, в каком случае свойства сплава и исходных металлов сильнее различаются, если компоненты образуют: а) твердый раствор; б) интерметаллид.

7. Изобразите схематично в координатах температура — состав фазовую диаграмму бинарного сплава, состоящего из компонентов А ($T_{пл} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) и В ($T_{пл} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), если в эвтектической смеси массовая доля компонента А составляет 30 % и температура плавления эвтектики $T_{пл} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. В системе также образуются растворы ограниченной растворимости: α — твердый раствор с предельной растворимостью компонента А 15 % и β — твердый раствор компонента В с предельной растворимостью 25 % при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Укажите фазовый состав в каждой области диаграммы.

8. Изобразите схематично в координатах температура — состав фазовую диаграмму бинарного сплава, компоненты которого образуют одно химическое соединение АВ и две эвтектики E_1 и E_2 по следующим данным:

Компонент сплава	Температура плавления $T_{пл}$, К					Содержание компонента В, % (мас.)		
	А	В	АВ	E_1	E_2	АВ	E_1	E_2
А, В	950	1150	1075	850	715	50	20	80

9. Трубки для световой рекламы заполняют инертными газами. Для очистки газа от примеси O_2 применяют раскаленную медь. Определите массу окарины, образующейся в трубке объемом $1,12\text{ дм}^3$, если содержание кислорода в инертном газе составляет 5 % (об.).

10. Одним из материалов, применяемых в инфракрасной оптике, является германий. Для получения Ge используют руду, содержащую его соединение с Cl_2 . Определите формулу этого соединения, если из 1075 кг руды можно получить 365 кг Ge. Приведите уравнение реакции получения Ge данным способом.

Глава 5. СВОЙСТВА *s*-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. Общая характеристика *s*-элементов

В группах 1 и 2 Периодической системы располагаются *s*-элементы, на внешнем энергетическом уровне атомы имеют один или два электрона. Общая электронная формула внешнего уровня — ns^1 или ns^2 , где n равно номеру периода, в котором расположен элемент.

Металлы, образованные элементами группы 1 — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, называют *щелочными*. Гидроксиды лития, натрия, калия, рубидия, цезия, исторически называемые щелочами, хорошо растворимы в воде и полностью диссоциируют на ионы.

Группу 2 образуют элементы Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Ввиду большого сходства Ca, Sr и Ba со щелочными металлами их часто называют *щелочноземельными металлами*. Радиоактивными являются завершающие элементы: Fr (группа 1) и Ra (группа 2). В природе эти металлы встречаются в следовых количествах, так как образуются при радиоактивном распаде урана.

Предвнешняя электронная оболочка атома *s*-элемента представляет собой полностью завершённую электронную структуру благородного газа, что определяет низкие значения энергии ионизации атомов и постоянную степень окисления ионов. На предпоследнем уровне у атомов Li и Be два электрона, а у остальных элементов — восемь, что объясняет заметное отличие свойств Li и Be от свойств остальных металлов.

В пределах группы сверху вниз (от Li к Cs и от Be к Ba) увеличиваются радиусы атомов элементов, уменьшается энергия ионизации, следовательно, повышается их восстановительная активность. Атомы *s*-элементов группы 2 имеют меньшие атомные радиусы, значительно бóльшую энергию ионизации по сравнению с атомами щелочных металлов и поэтому проявляют менее выраженные восстановительные свойства. Степень окисления щелочных металлов во всех соединениях +1, а *s*-элементов группы 2 — +2.

Катионы *s*-элементов Э^+ и Э^{2+} в растворах не окрашены, однако сильное возбуждение, например нагревание до высокой температуры, вызывает переход электронов на более высокие уровни с последующим возвращением на основной уровень с выделением избыточной энергии в видимой части спектра, вследствие чего пары соединений окрашивают пламя в характерный цвет: Li — в карминово-красный, Na — в желтый, K — в фиолетово-розовый,

Rb и Cs — в розовато-фиолетовый, Ca — в розовато-оранжевый, Sr — в красно-малиновый, Ba — в зеленый.

Простые вещества, образованные атомами *s*-элементов, обладают высокой химической активностью, поэтому в природе такие элементы встречаются только в виде соединений. Получение металлов возможно методом электролиза расплавленных солей или гидроксидов, так как почти все они активно реагируют с водой.

Химическая связь в соединениях *s*-элементов имеет преимущественно ионный характер, причем степень ионности увеличивается вниз по группе. Для ионных соединений характерны высокие температуры плавления и кипения. Имея оболочку благородного газа, катионы *s*-элементов сами слабо поляризуются под действием других атомов в сложных соединениях, что определяет термическую устойчивость соединений, но оказывают поляризующее действие на другие атомы. Это особенно проявляется в соединениях Li и Be, в которых степень ионности связи меньше.

Свойства *s*-элементов и их соединений рассмотрим по группам.

5.2. Свойства элементов группы 1 и их соединений

В группе 1 Периодической системы элементов расположены щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

Нахождение металлов в природе и их получение. К самым распространенным в природе элементам относятся (% , мас.): Na (2,27) и K (1,85); редко встречаются Li ($1,8 \cdot 10^{-3}$), Rb, Cs ($2,6 \cdot 10^{-4}$).

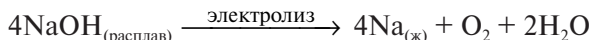
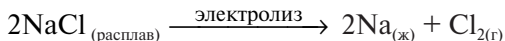
В соединениях Na и K сопутствующим является Li, который образует также и собственные минералы: амблигонит $\text{LiF} \cdot \text{Al}(\text{PO}_4)$, сподумен $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$.

Натрий в виде NaCl встречается в твердом минерале, а также в растворенном виде в морской воде и в виде сульфатов, нитратов, алюмосиликатов и других соединений: глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, глауберита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, чилийской селитры NaNO_3 , соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, буры $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и др.

Калий входит в состав минералов сильвина KCl, каинита $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{SO}_4$, карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и селитры $\text{KNO}_3 \cdot \text{NaNO}_3$, алюмосиликатных горных пород, например ортоклаза $\text{KAl}[\text{Si}_3\text{O}_8]$ и др.

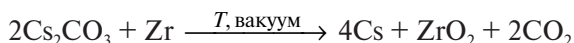
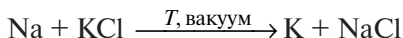
Рубидий и цезий в небольших количествах обычно сопутствуют Na и K в их соединениях.

Щелочные металлы в свободном состоянии получают преимущественно методом электролиза расплавов хлоридов или гидроксидов:



На *катоде* выделяется металл: $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$; на *аноде* — хлор: $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$ или кислород: $\text{OH}^- - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Возможно также металлотермическое восстановление соединений:



Щелочные металлы имеют стабильные и радиоактивные *изотопы*.

Радиоизотоп ^{137}Cs является одним из самых долгоживущих продуктов (период полураспада $T_{0,5} \sim 30$ лет), образующихся при делении ядерного горючего. Его активность становится пренебрежимо малой только через 300 лет. В практических целях ^{137}Cs используется в дефектоскопии металлов как источник излучения высокой энергии.

Щелочные металлы при обычных условиях находятся в твердом состоянии, имеют ОЦК решетку, серебристо-белую окраску, кроме золотисто-желтого цезия, очень мягкие и пластичные, легко режутся ножом. На воздухе покрываются пленкой сложного состава, в который входят оксиды, пероксиды, нитриды; при хранении нуждаются в защитной атмосфере — керосине, инертных газах или вакууме (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Физико-химические свойства щелочных металлов

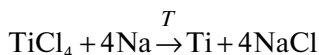
Свойства	Li	Na	K	Rb	Cs
Радиус, нм:					
атома	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268
иона	0,060	0,095	0,133	0,148	0,169
Плотность ρ , кг/м ³	530	970	860	1530	1870
Температура плавления $T_{\text{пл}}$, °C	181	98	64	39	28
Первая энергия ионизации I_1 , кДж/моль	520	495	420	400	380
Электроотрицательность χ	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79

Щелочные металлы вследствие своих физических свойств и высокой химической активности *как конструкционные материалы не применяются*. В сплавах в качестве легирующих компонен-

тов находят применение Li — в алюминиевых и медных сплавах и Na — в баббитах (антифрикционных сплавах свинца), которые используются для связывания растворенных в сплавах H, O, N и перевода их в шлак. Низкая температура плавления натрия, калия и особенно их эвтектического сплава (12,5 °C) позволяет использовать их как теплоносители на атомных электростанциях.

Для щелочных металлов характерна малая работа выхода электрона, поэтому они используются в электронике как эмиттеры электронов в фотоэлементах, фотоумножителях и преобразователях световых сигналов в электрические.

В металлургии натрий и калий используют для получения металлов, например титана, по реакции

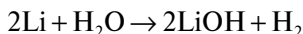


а также в органическом синтезе в составе металлоорганических соединений.

Низкая энергия ионизации делает щелочные металлы хорошими ионизаторами и плазмообразователями: $\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^+ + e$.

Малые значения энергии ионизации, большие эффективные радиусы атомов, резко сокращающиеся при образовании иона, определяют возрастание химической активности щелочных металлов с увеличением порядкового номера элемента. В химических реакциях атомы щелочных металлов, легко теряя электроны, проявляют себя как сильнейшие восстановители: $\text{Э}^0 - e \rightarrow \text{Э}^+$.

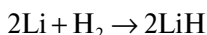
Химические свойства щелочных металлов и их соединений. Наименее активен Li, наиболее — Cs. Для того чтобы Li, Na и K загорелись на воздухе, их надо нагреть, тогда как Rb и Cs самопроизвольно возгораются. Реакция Li с водой



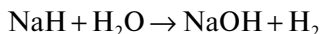
протекает спокойно в отличие от K, который легко воспламеняется.

По отношению к щелочным металлам все элементы с высокой электроотрицательностью служат окислителями, в том числе и H_2 , поэтому щелочные металлы взаимодействуют в обычных условиях со всеми неметаллами, за исключением благородных газов, и большинством металлов, с которыми они образуют интерметаллические соединения, например Na_2Cs_2 , K_2Cs , Na_4Sn и др.

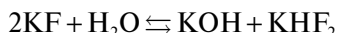
Гидриды щелочных металлов образуются в результате непосредственного соединения металлов с H_2 при нагревании и представляют собой белое кристаллическое вещество:



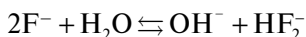
В гидридах ионы щелочных металлов проявляют положительную степень окисления, а ионы водорода — отрицательную: $\text{Э}^+\text{H}^-$. Гидриды щелочных металлов солеобразны, имеют преимущественно ионную связь, кристаллизуются в решетке типа NaCl. Это сильнейшие восстановители, разлагаются водой с образованием гидроксидов и H_2 :



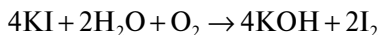
Галогениды щелочных металлов образуются вследствие непосредственного соединения металлов с F_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2 . Они представляют собой соли, кристаллы которых обладают высокой степенью ионности и очень просты по структуре: кристаллизуются в решетках типа NaCl или CsCl, кроме LiF, который имеет октаэдрическую структуру. Галогениды хорошо растворимы в воде, LiF, NaF, CsI термически устойчивы. В водных растворах гидролизуются (подробнее см. разд. 18.2) только фториды, гидролиз которых протекает по аниону:



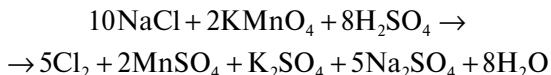
или в молекулярно-ионной форме:



Для бромидов и иодидов характерны восстановительные свойства:



хлориды окисляются только при наличии сильных окислителей:

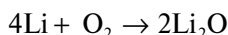


Кристаллогидраты образует только Li ($\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); все соли, кроме фторидов, гигроскопичны. Многие галогениды находят практическое применение: LiF — компонент флюсов при сварке и пайке алюминиевых сплавов; NaCl помимо использования в пищевой промышленности широко применяется в металлургии легких и цветных металлов (шлаки и флюсы), входит в состав электролитов, используемых в машиностроении; KCl применяется в металлургии совместно с NaCl, а также часто используется как электролит, не дающий диффузионного скачка потенциала в электрохимических системах.

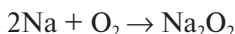
Оксиды щелочных металлов образуются при непосредственном контакте металлов с кислородом воздуха, поэтому щелочные металлы хранят в вакууме или под слоем углеводородов (например

керосина), но и в этих условиях со временем они покрываются оксидными пленками.

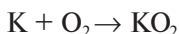
При сжигании на воздухе только Li образует *оксид* Li_2O



При горении Na образуется *пероксид* Na_2O_2 :



при горении K наряду с пероксидом K_2O_2 образуется *надпероксид* (или супероксид) KO_2 :



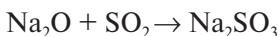
На воздухе воспламеняются Rb и Cs, в продуктах их горения есть пероксиды и надпероксиды.

Для всех щелочных металлов, за исключением Li, известны *озониды* EO_3 — ярко-красные твердые гигроскопичные вещества.

Оксиды щелочных металлов имеют основной характер, при взаимодействии с водой образуют сильные основания:

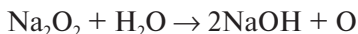


при взаимодействии с кислотными оксидами образуют соли:

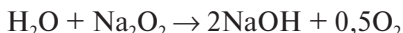
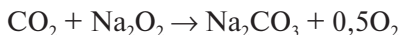


Пероксиды, надпероксиды и озониды — это сильнейшие *окислители*.

Пероксид натрия представляет собой желтый кристаллический порошок, разлагающийся при длительном хранении. Смеси восстановителей (например, древесная мука, опилки) с пероксидом натрия воспламеняются от добавления капли воды и выделяют большое количество теплоты, поскольку вода разлагает пероксид натрия с образованием атомарного кислорода, весьма активного окислителя:

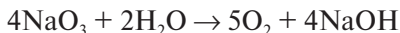


Пероксиды и надпероксиды применяют для регенерации воздуха в замкнутых помещениях, в которых находится человек, так как они поглощают и разлагают не поддерживающие дыхание вещества в результате протекания следующих реакций:



Пероксиды также поглощают экологически опасные газы, такие как CO , SO_2 , H_2S , NO_2 .

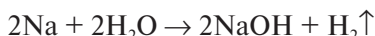
Озониды при взаимодействии с водой разлагаются с образованием O_2 :



Гидроксиды щелочных металлов представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, спирте и других полярных растворителях, их называют *щелочами*. Водные растворы гидроксидов являются сильными основаниями, сила которых возрастает от LiOH к CsOH . Гидроксиды термически устойчивы, при нагревании возгоняются без разложения, кроме LiOH , который при температуре 600°C разлагается на Li_2O и H_2O .

Существуют различные способы получения гидроксидов щелочных металлов.

Гидроксиды образуются при растворении щелочных металлов в воде:

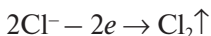


На практике гидроксиды получают методом электролиза концентрированного раствора NaCl :

на *катоде* восстанавливается H_2O



на *аноде* выделяется Cl_2

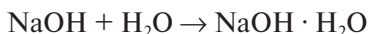


в *растворе* накапливается NaOH

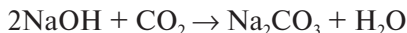


Образующийся раствор упаривают и получают твердый NaOH (техническое название — *едкий натр*); аналогично методом электролиза раствора KCl получают KOH (техническое название — *едкое кали*).

Щелочи легко поглощают из воздуха воду, образуя кристаллогидраты:

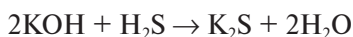
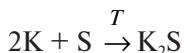


и углекислый газ, образуя карбонаты:

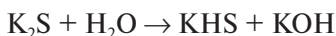


Водные растворы щелочей разрушают стекло, расплавы — платину и МПГ. Щелочи плавят в серебряных или никелевых тиглях, хранят в полиэтиленовых сосудах. Они разрушают живые ткани, поэтому работать со щелочами следует в резиновых перчатках. Щелочи широко применяют в машиностроении для обезжиривания деталей, создания защитных сред, нейтрализации кислых отходов и т. д.

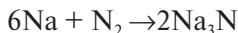
Сульфиды щелочных металлов образуются при непосредственном соединении элементов или при взаимодействии с сероводородом:



Они хорошо растворимы в воде, их растворы имеют щелочную реакцию за счет гидролиза по аниону (подробнее см. разд. 18.2):

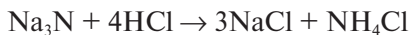


Нитриды щелочных металлов образуются при сильном нагревании вследствие непосредственного взаимодействия:



Только Li взаимодействует с N_2 во влажном воздухе при обычных условиях.

Нитриды непрочны и разлагаются в воде или слабокислых растворах:

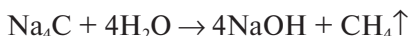
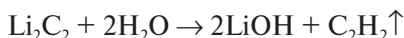


Нитриды щелочных металлов можно рассматривать как производные NH_3 , но с более высокой полярностью связей.

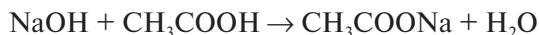
Карбиды щелочных металлов также образуются при непосредственном взаимодействии с углеродом при нагревании; они являются производными ацетилена C_2H_2 или метана CH_4 :



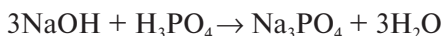
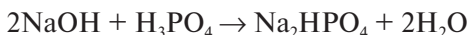
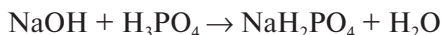
При взаимодействии с водой и слабыми кислотами выделяются углеводороды и образуются гидроксиды металлов:



Некоторые соли щелочных металлов и их применение. Большинство солей щелочных металлов, образованных минеральными и органическими кислотами, хорошо растворимы в воде. Наименее растворимы соли лития (Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , Li_2SiO_3). Практическое применение находят хлориды, нитраты, нитриты, сульфаты, карбонаты, фосфаты, ацетаты и др. Большинство солей получают по реакции нейтрализации, например:



Многоосновные кислоты, кроме средних солей, например Na_3PO_4 , образуют кислые соли — дигидрофосфат NaH_2PO_4 и гидрофосфат Na_2HPO_4 :



Соли слабых кислот в водных растворах подвергаются гидролизу по аниону с образованием щелочной среды:



Хлорид натрия NaCl служит сырьем для получения хлора, гидроксида натрия, соляной кислоты и соды. Поваренную соль используют в пищу, а также в качестве консерванта, так как она проявляет антисептические свойства.

Нитраты NaNO_3 и KNO_3 — сильные окислители. Они применяются в пиротехнике, при производстве черного пороха, в окисляющих составах для обработки металлических поверхностей в целях защиты от коррозии и в закалочных ваннах при термообработке металлов. Нитраты широко используются в сельском хозяйстве как удобрения.

Карбонат натрия Na_2CO_3 используется в производстве стекла и при варке мыла.

Силикат натрия (так называемое жидкое стекло) Na_2SiO_3 применяется как вяжущее вещество при создании форм для отливки металлов, сварочных электродов, входит в состав герметизирующих замазок.

Находят применение также сульфаты натрия и калия, фосфаты (Na_3PO_4) и другие соли щелочных металлов.

На основе соединений щелочных металлов получают так называемые *твердые электролиты* с высокой ионной проводимо-

стью, обусловленной переносом тока ионами только одного заряда (униполярная проводимость), что позволило создать электрохимические источники тока с высоким КПД. Самым перспективным направлением стало изготовление миниатюрных литиевых источников тока для мобильных средств связи и стимуляторов сердечной деятельности, которые работают в широком диапазоне температуры ($-60...+70$ °C) и имеют длительный (до 10 лет) срок эксплуатации.

Велика роль ионов щелочных металлов в разнообразных биологических процессах. В организме человека ионы Na^+ и K^+ , регулирующие процессы обмена веществ, составляют более 90 % общего содержания элементов — металлов. Ионы K^+ содержатся в большом количестве ($\sim 0,12...0,16$ моль/дм³) внутри клеток, а ионы Na^+ — во внеклеточной жидкости ($\sim 0,12$ моль/дм³).

Ионы K^+ и Na^+ в значительном количестве входят в состав всех видов почв.

Комплексные соединения щелочных металлов с неорганическими лигандами в водных растворах неустойчивы, более прочные комплексы образуют Li^+ , Na^+ , K^+ с органическими лигандами.

5.3. Свойства элементов группы 2 и их соединений

В группе 2 Периодической системы расположены Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

Нахождение металлов в природе и их получение. Как и щелочные металлы, все металлы группы 2 встречаются в природе только в виде соединений.

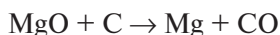
Редкий, но нерассеянный, элемент — Be (его содержание в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-4}$ %, мас.) образует более 50 минералов, наибольшее практическое применение имеет берилл $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, окрашенные кристаллические разновидности которого — драгоценные камни: изумруд (зеленая окраска обусловлена примесью Cr^{3+} , Fe^{3+}), голубовато-зеленый аквамарин (Fe^{2+}), розовый воробьевит (Cs^+ , Rb^+ , Mn^{2+}), золотисто-желтый гелиодор (Fe^{3+}).

Содержание Mg и Ca в земной коре весьма велико — 2,0 и 3,4 % (мас.), Sr и Ba значительно меньше ($\sim 10^{-3}$ %, мас.). Все эти металлы встречаются в виде солей — галогенидов, например: флюорит, или плавиковый шпат CaF_2 , бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хлорид кальция CaCl_2 (в морской воде); карбонатов — магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, мрамор или известняк CaCO_3 , стронцианит SrCO_3 , витерит BaCO_3 ; сульфа-

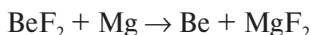
тов — ангидрит CaSO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тяжелый шпат (или барит) BaSO_4 ; фосфатов — апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$, фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; силикатов — волластонит $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, аннортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и многих других минералов.

Ввиду высокой химической активности металлы группы 2 чаще всего получают, как и щелочные металлы, методом электролиза расплавленных галогенидов.

Кроме того, Mg можно выделить термическим путем, восстанавливая его с помощью C, S или ферросилиция FeSi при температуре свыше 2000°C :



Бериллий получают по реакции



поскольку Be и Mg не образуют сплава.

По сравнению со щелочными металлами в группе 2 металлы имеют гораздо более высокие значения температуры плавления и кипения, плотность и твердость, проявляют полиморфизм. По твердости Be не отличается от стали, Ba — от свинца (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Физико-химические свойства металлов группы 2

Свойства	Be	Mg	Ca		Sr		Ba
Радиус, нм:							
атома	0,112	0,160	0,197		0,215		0,222
иона	0,031	0,065	0,099		0,113		0,135
Плотность ρ , кг/м ³	1850	1740	1540		2600		3500
Температура плавления $T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	1278	649	839		769		725
Температура фазового превращения T , $^\circ\text{C}$	1250	—	250	450	215	605	—
Кристаллическая структура	ГПУ \rightarrow \rightarrow ОЦК	ГПУ	ГЦК \rightarrow \rightarrow ГПУ	ГПУ \rightarrow \rightarrow ОЦК	ГЦК \rightarrow \rightarrow ГПУ	ГПУ \rightarrow \rightarrow ОЦК	ОЦК
Первая энергия ионизации I_1 , кДж/моль	900	740	590		550		500
Электроотрицательность χ	1,5	1,2	1,0		1,0		0,9

При значительно меньшей плотности удельная прочность бериллия выше, чем у всех остальных металлов: он обладает прочностью легированной стали (~ 120 МН/м²). В связи с этим, не смотря на высокую стоимость бериллия и токсичность его паров и соединений, он применяется в конструкциях летательных аппаратов (только в тех случаях, когда его нельзя заменить другим металлом или сплавом). Используют как чистый бериллий, так и сплавы на его основе. Он также применяется в качестве легирующего компонента сплавов. Бериллиевая бронза, содержащая всего 2,5 % Be, не уступает по механическим свойствам легированным сталям, коррозионно-устойчивая и немагнитная. Из нее делают упругие элементы приборов (пружины) и ответственные детали.

Магний сильно уступает Be и по прочности, и по температуре плавления. Он химически активнее, чем Be, и легко поддается коррозии. Но Mg доступнее для добычи, его широко применяют в самолетостроении для внутрифюзеляжных конструкций. Магний применяют преимущественно в алюминиевых сплавах, которые обладают высокими механическими свойствами. Бериллиевые и магниевые сплавы устойчивы в условиях высокой радиации.

Химические свойства щелочноземельных металлов и их соединений. Химически очень активны Ca, Sr и Ba, в свободном виде их использовать нельзя. Кальций иногда входит в сплавы как легирующий элемент и употребляется в качестве активного раскислителя сплавов на основе Fe, Ni, Cu.

Для металлов группы 2 характерны низкие значения работы выхода электронов, особенно для Ba ($\phi_0 = 2,11$ эВ), поэтому они употребляются как эмиттеры в электронной вакуумной аппаратуре.

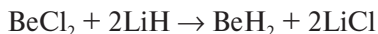
Атомы s-элементов группы 2 на внешнем электронном уровне имеют два электрона — ns^2 , теряя которые они приобретают устойчивую электронную структуру благородного газа $(n-1)s^2(n-1)p^6$, поэтому всегда проявляют постоянную степень окисления +2. Для некоторых элементов Периодической системы наблюдается так называемое *диагональное сходство*, т. е. близость свойств однотипных соединений, расположенных по диагонали в соседних группах, например, Li — Mg, Be — Al, B — Si. Сходство Li и Mg проявляется, например, в том, что растворимость LiOH и Mg(OH)₂ меньше растворимости гидроксидов других металлов в их группах.

Увеличение атомных радиусов, уменьшение энергии ионизации и электроотрицательности элементов вниз по группе приводит к возрастанию химической активности металлов: Be и Mg устойчивы на воздухе, не вступают в реакцию с водой при атмосферных

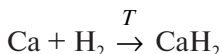
условиях, тогда как Ca, Sr и Ba легко окисляются кислородом воздуха и активно реагируют с водой. Металлы, образованные Ca, Sr и Ba, называют *щелочноземельными*.

Взаимодействие с элементарными окислителями. Химическая активность металлов группы 2 заметно ниже, чем металлов группы 1, но все они сохраняют высокие восстановительные свойства, взаимодействуют с большинством окислителей.

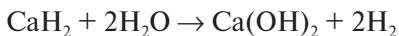
Гидриды металлов. Бериллий образует неустойчивые гидриды:



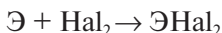
магний — неустойчивые полимерные гидриды состава $(\text{MgH}_2)_x$. Более устойчивые гидриды образуют щелочноземельные металлы Ca, Sr и Ba. Гидрид кальция представляет собой белый кристаллический порошок, получаемый непосредственным соединением с H_2 :



Гидрид кальция — сильный восстановитель, используется для определения небольшого количества влаги в моторных топливах и других веществах: навеску топлива смешивают с избытком CaH_2 и измеряют количество выделяющегося при этом водорода:

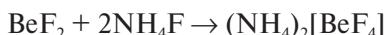
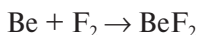


Галогениды образуются при непосредственном соединении металла с галогеном:



где Hal — F, Cl, Br, I.

Галогениды существенно различаются между собой по типу химической связи, кристаллической структуре, способности к комплексообразованию. Галогениды щелочноземельных металлов представляют собой соли с ионным типом связи, тугоплавкие, кристаллизуются в решетках плотных упаковок; галогениды бериллия плавятся при более низкой температуре (на 200...400 °C ниже, чем другие), имеют молекулярную структуру с большой долей ковалентной связи, образуют комплексы, особенно устойчивые для *фторидов*:



Фторид магния тоже склонен к образованию сложных фторидов типа $\text{Na}[\text{MgF}_3]$ и $\text{Na}_2[\text{MgF}_4]$. Фторид кальция CaF_2 — флюорит, или

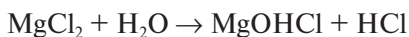
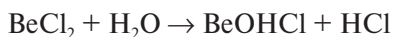
плавиковый шпат, — в воде очень плохо растворяется (16 мг/дм³ при 18 °С), но легко образует коллоидные растворы. При высокой температуре флюорит исключительно химически устойчив, применяется как нейтральный компонент флюсов, со многими соединениями образует легкоплавкие эвтектики. Отсюда и произошло название *плавиковый шпат*.

Хлориды хорошо растворяются в воде, легко образуют кристаллогидраты. Особенно интенсивно присоединяет воду хлорид кальция CaCl₂, который в дегидратированном виде используют для поглощения влаги из атмосферы или органических жидкостей.

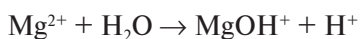
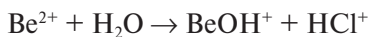
Хлорид магния MgCl₂ применяется для приготовления магнезиального цемента (цемента Сореля). При внесении в концентрированный раствор MgCl₂ прокаленного MgO этот раствор очень быстро твердеет, превращаясь в камень. Если раствором пропитать древесные опилки и ввести MgO, то получается ксилолит — материал, используемый для укладки полов и других строительных целей. При прессовании с таким раствором древесной стружки получается фибролит — звуко- и теплоизолирующий материал. Затвердевание идет за счет гидролиза и образования оксохлорида Mg₂OCl₂, нерастворимого в воде. Подобные цементы получают и с другими солями магния, например MgSO₄.

Хлорид кальция очень хорошо растворим в воде, его концентрированные растворы могут служить теплоносителями (температура кипения до 170 °С) или хладоагентами в холодильной технике (температура замерзания до –50 °С). Растворимость хлоридов уменьшается в ряду CaCl₂ (5,4 моль/дм³) — SrCl₂ (3,0 моль/дм³) — BaCl₂ (1,7 моль/дм³).

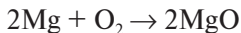
В отличие от галогенидов щелочноземельных металлов галогениды бериллия и магния в водных растворах подвергаются гидролизу по катиону:



или в молекулярно-ионной форме:



Оксиды металлов. Все оксиды образуются при непосредственном соединении металла с O₂ при нагревании или термическим разложением солей и гидроксидов:



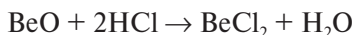
Все оксиды тугоплавки, что свидетельствует о преимущественно ионном типе связи (табл. 5.3).

Таблица 5.3

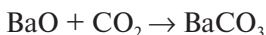
Основные свойства оксидов металлов

Свойства	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Температура плавления $T_{\text{пл}}$, °C	2470	2850	2614	2420	1920
Плотность ρ , кг/м ³	3000	3600	3400	4700	5700
Растворимость, моль/дм ³	$4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Все оксиды растворимы в кислотах, так как имеют основной характер, кроме BeO, который проявляет амфотерные свойства, растворяясь и в кислотах, и в щелочах:

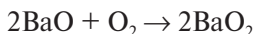


Прокаленные оксиды Be и Mg химически инертны. При хранении на воздухе все оксиды, кроме BeO, поглощают воду и углекислый газ, например:

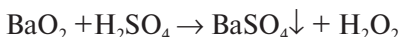


Оксид бериллия BeO нерастворим в воде, высокотоксичен, ПДК в атмосферном воздухе составляет 10^{-5} мг/м³. В ряду MgO – CaO – SrO – BaO растворимость оксидов в воде увеличивается.

Щелочноземельные металлы образуют также *пероксиды*. Технически важным является пероксид BaO₂, получающийся при нагревании оксида бария на воздухе или в кислороде:



Пероксид бария используют как окислитель в качестве отбеливающего средства и как компонент пиротехнических составов, а также для лабораторного получения H₂O₂ по реакции с разбавленной H₂SO₄:

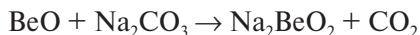


Свойства *гидроксидов* закономерно изменяются от $\text{Be}(\text{OH})_2$ к $\text{Ba}(\text{OH})_2$: $\text{Be}(\text{OH})_2$ — плохо растворимый амфотерный гидроксид, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — основание средней силы, растворяется лучше, чем $\text{Be}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — сильные основания, растворимость и сила которых увеличиваются по мере увеличения порядкового номера элемента. Гидроксиды щелочноземельных металлов образуются при растворении оксидов в воде, хотя их растворимость и невелика. Суспензию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде называют известковым молоком, или гашеной известью, суспензию $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — баритовой водой.

Амфотерный гидроксид бериллия в водном растворе щелочи образует тетрагидроксобериллат-анион $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$:

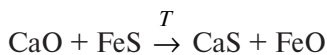
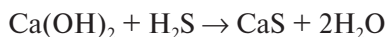
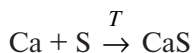


Сплавлением соответствующих реагентов можно получить безводные бериллаты:



Гидроксиды магния, кальция, стронция и бария обладают только основными свойствами.

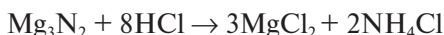
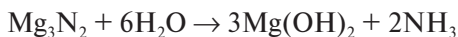
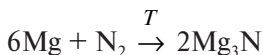
Сульфиды получают различными способами, например:



Сульфиды — устойчивые солеобразные соединения, довольно хорошо растворяются в воде, подвергаются гидролизу по аниону:

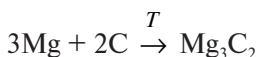
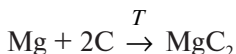


Нитриды получают путем непосредственного взаимодействия. Они напоминают нитриды щелочных металлов, взаимодействуют с водой и реагируют с кислотами:

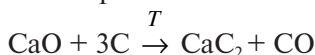


Магний очень активно реагирует с азотом воздуха, и если сжечь порошок Mg, завернутый в медную сетку, то получим два слоя: внешний белый слой представляет собой MgO, а внутренний желтый содержит Mg_3N_2 .

Карбиды образуются при непосредственном взаимодействии металла с углеродом или углеродсодержащими веществами при нагревании:



Важный для техники карбид кальция CaC_2 получают из оксида кальция CaO и кокса в электропечах:



Его используют для получения ацетилена C_2H_2 , который необходим для сварки и резки металлов, этилового спирта, растворителей, пластических масс и др.:



Металлы группы 2 образуют средние, кислые и основные соли со всеми кислородсодержащими кислотами.

Нитраты — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. При нагревании безводные нитраты щелочноземельных металлов сначала превращаются в нитриты, которые при дальнейшем нагревании разлагаются на оксиды:



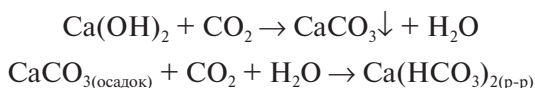
Нитраты стронция и бария используют в пиротехнике, нитрат кальция — как удобрение.

Растворимость *сульфатов* в воде разная: сульфаты бериллия $BaSO_4$ и магния $MgSO_4$ хорошо растворяются, растворимость $CaSO_4$ при 20 °C — $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, сульфат бария $BaSO_4$ практически нерастворим в воде ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³). Сульфат кальция $CaSO_4$ встречается в природе как в безводном состоянии (минерал ангидрит), так и в форме дигидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс). Полуобожженный гипс (алебастр $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) обладает способностью быстро затвердевать при смешивании с водой, что используется для снятия слепков, создания моделей при отливке легкоплавких сплавов и деталей из пластмасс, а также при монтажных работах.

Сульфат бария в очищенном виде применяется в медицине при рентгенографии как контрастное вещество, сильно поглощающее рентгеновские лучи. Соли бария ядовиты, однако BaSO_4 ничтожно растворим в воде и не ядовит.

Карбонаты. Бериллий образует плохорастворимый основной карбонат переменного состава $x\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot y\text{BeCO}_3$, который растворяется в избытке карбоната аммония в результате образования комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_4]$. Эта реакция используется в технологии переработки Be для отделения его от Al, который не образует подобных соединений.

Для Mg характерно существование всех трех типов карбонатов: среднего MgCO_3 , гидрокарбоната $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ (более точный состав — $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3$), гидрокарбоната $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Щелочноземельные металлы не образуют основных карбонатов, так как их средние соли не подвергаются гидролизу по катиону, для них характерны плохорастворимые средние карбонаты и хорошо растворимые гидрокарбонаты. Гидрокарбонат кальция можно получить путем пропускания CO_2 через раствор гидроксида кальция по реакциям:



Карбонаты щелочноземельных металлов при нагревании на воздухе разлагаются:



Комплексные соединения наиболее характерны для бериллия, который образует комплексы практически со всеми неорганическими лигандами: $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, а также со многими органическими лигандами. Комплексообразование для магния и щелочноземельных металлов менее выражено; они образуют устойчивые комплексы с органическими лигандами, например с комплексонами, что используется для определения жесткости природной воды, которую обуславливают соли кальция и магния.

Щелочные и щелочноземельные металлы относят к взрыво- и пожароопасным веществам: при попадании на кожу даже незначительное их количество может вызвать сильные ожоги, а при поражении глаз возможна полная потеря зрения.

Сильно токсичными являются большинство солей бария (кроме BaSO_4); соединения бериллия обладают канцерогенными свойствами.

5.4. Общие сведения о составе и качестве природной воды

Для питьевого и промышленного водоснабжения используются воды различных источников, как открытых, так и подземных, которые могут содержать растворенные вещества, коллоиды и грубо взвешенные вещества, а также бактерии, растительные и животные организмы. Показатели качества воды подразделяются на физические, химические и санитарно-бактериологические.

К физическим показателям относятся температура воды, содержание в ней взвешенных частиц, цветность, привкусы и запахи воды.

Химический состав воды обычно характеризуется следующими показателями: кислотностью, щелочностью, жесткостью, окисляемостью, сухим и прокаленным остатком, общим содержанием солей и некоторыми другими.

Показатели качества воды устанавливаются исследованиями, выполняемыми специализированными лабораториями по методикам, рекомендуемым ГОСТами или ведомственными инструкциями. В результате загрязнения природных вод сточными в них увеличилось содержание органических веществ, которые обычно объединяют под общим названием гумусовых, придающих воде желтую или коричневую окраску и оказывающих неблагоприятное действие на работу водоподготовительных установок и на окружающую среду.

Солевой состав природной воды определяется преимущественно ионами: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ; остальные ионы обычно содержатся в небольших количествах. Хотя в воде содержатся катионы и анионы, тем не менее представляет интерес определение гипотетического состава солей, который помогает выявить некоторые свойства, имеющие значение в процессе водоподготовки. Так, интересен состав в воде солей, последовательно образующих нерастворимые соединения по мере повышения pH (подробнее см. в разд. 17.1).

Наиболее вероятный солевой состав воды таков: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$; MgSO_4 ; Na_2SO_4 ; K_2SO_4 ; NaCl ; KCl ; CaCl_2 ; MgCl_2 .

При $\text{pH} = 5\ldots 6$ в результате коагуляции $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходит осаждение Fe^{3+} , который в виде коллоидного осадка образуется при $\text{pH} > 3$. При pH около 8,5 осаждается Fe^{2+} в виде $\text{Fe}(\text{OH})_2$;

при $pH = 8,5 \dots 9$ — карбонат кальция и при $pH > 10,3$ — гидроксид магния.

Соли слабых кислот определяют общую щелочность воды, которая для природных вод, не содержащих заметного количества Na и K, равна карбонатной жесткости воды и близка к $8 \dots 8,5$.

Согласно ГОСТ Р 52029–2003, *жесткостью воды называется совокупность свойств, обусловленных содержанием в ней щелочноземельных элементов, преимущественно ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}* . При нагревании и особенно при испарении воды соли кальция и магния образуют слой накипи, снижающий коэффициенты теплопередачи в охлаждающих и нагревающих системах, что крайне нежелательно.

Различают жесткость общую, карбонатную и некарбонатную.

Общая жесткость равна сумме молярных концентраций эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 м^3 воды. Согласно стандарту, жесткость воды выражается в *градусах жесткости* ($^{\circ}Ж$). Градус жесткости соответствует содержанию в 1 дм^3 (1 л) воды $20,04\text{ мг } Ca^{2+}$ или $12,15\text{ мг } Mg^{2+}$ либо 1 ммоль экв этих ионов в 1 дм^3 воды: $1^{\circ}Ж = 1/2\text{ ммоль/дм}^3 = 1\text{ ммоль экв/дм}^3 = 1\text{ моль экв/м}^3$, так как молярная масса эквивалентов ионов или солей кальция и магния составляет половину их молярной массы.

Карбонатная жесткость воды равна сумме молярных концентраций эквивалентов карбонатных CO_3^{2-} и гидрокарбонатных HCO_3^- ионов в воде.

Некарбонатная жесткость равна разности между общей и карбонатной жесткостью воды.

Жесткость воды, используемой в системах отопления, для котлов с давлением $1,6 \dots 3,0\text{ ГПа}$ не должна превышать $0,02\text{ моль экв/м}^3$, а для котлов с давлением $3,0 \dots 1,0\text{ ГПа}$ — $0,01\text{ моль экв/м}^3$.

Предельно допустимая жесткость питьевой воды, подаваемой водопроводами, согласно отраслевым нормам качества воды составляет 7 моль экв/м^3 (или $7^{\circ}Ж$).

Карбонатная жесткость воды, обусловленная наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, легко устраняется при нагревании до $70 \dots 80^{\circ}C$, поскольку гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются при нагревании:

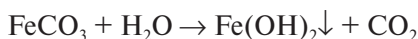


Разложение гидрокарбоната магния сопровождается частичным гидролизом:

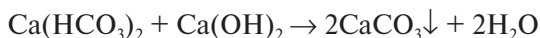


Состав накипи определяют малорастворимые карбонаты CaCO_3 и MgCO_3 и гидроксокарбонат магния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

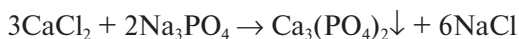
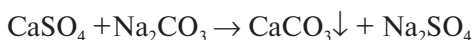
Присутствие в воде гидрокарбоната железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ в результате протекающих реакций окрашивает накипь в желтоватый цвет:



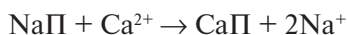
Нейтрализация гашеной известью применяется крайне редко:



Некарбонатная жесткость устраняется переводом сульфатов и галогенидов кальция и магния в практически нерастворимые карбонаты или фосфаты с их последующей фильтрацией:



Наиболее эффективный метод удаления солей, образующих накипь, — это катионный обмен, впервые изученный на некоторых алюмосиликатах ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$), которые получили название *пермутитов*. Реакция обмена может быть схематически записана так:



где П — остаток пермутита.

Пермутит готовят в виде гранул, из которых делают фильтры и через них пропускают воду. После насыщения пермутита ионами Ca^{2+} его регенерируют, пропуская через него раствор поваренной соли или разбавленной соляной кислоты.

Наиболее совершенным методом очистки воды является *ионный обмен* на полимерных смолах. Смолы, сорбирующие катионы, называются *катионитами*. Они представляют собой весьма сложные полимерные вещества, содержащие кислотные группы $\text{R}(\text{COOH})_x$ или $\text{R}(\text{SO}_3\text{H})_x$, которые могут вступать в реакции обмена с катионами:



Смолы, сорбирующие анионы, называются *анионитами*. Они представляют собой полимерные вещества, содержащие аминогруппы, связанные с водой, ионы гидроксила которых вступают в реакцию обмена с анионами:



Последовательно фильтруя воду через аниониты и катиониты, можно снизить содержание ионов в воде почти до нуля — такая вода называется деионизированной, а регенерация ионообменных смол производится промывкой кислыми и щелочными растворами соответственно.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Предложите химические способы разделения водных растворов нитратов калия и бария.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



3. Объясните, почему реакции взаимодействия пероксидов натрия Na и калия K с H_2O и CO_2 можно применять для регенерации воздуха в закрытых помещениях, в том числе на подводных лодках или космических аппаратах. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

4. Рассчитайте, сколько килограммов водного раствора HCl (39 %, мас.) можно получить из 500 кг технической поваренной соли, содержащей 8 % примесей, после обработки ее концентрированной H_2SO_4 .

5. Для определения примеси воды в моторном топливе используют гидрид кальция, при взаимодействии которого с водой выделяется водород. Сколько влаги содержится в топливе, если при обработке 50 г топлива избытком CaH_2 выделилось 12,2 мл H_2 (н. у.)?

6. Вычислите объем H_2 (н. у.), который выделится при действии избытка H_2O на сплав, содержащий 18,4 г Na и 15,6 г K. В каких целях используются такие сплавы?

7. Общая жесткость волжской воды равна 6,52 ммоль/дм³, а карбонатная — 3,32 ммоль/дм³. Какую массу гашеной извести $Ca(OH)_2$ и соды Na_2CO_3 надо взять, чтобы полностью устранить жесткость 10 дм³ воды?

8. Один из современных способов устранения жесткости воды основан на применении ионно-обменных смол. Каково значение жесткости воды, если через 200 г катионита — пермутита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$) до достижения полного его насыщения пропущено 100 дм^3 воды? Обменная емкость данного катионита составляет 7,2 ммоль экв/ дм^3 .

9. Определение жесткости воды в лабораторных условиях основано на ее титровании. Рассчитайте карбонатную жесткость воды, обусловленную только ионами Ca^{2+} , если на титрование 80 см^3 воды израсходовано 6,0 см^3 0,05н раствора Трилона Б, тогда как на титрование такого же объема воды, предварительно прокипяченной и пропущенной через фильтр для отделения осадка, требуется 3,2 мл раствора Трилона Б такой же концентрации. Сколько ионов Ca^{2+} (моль, моль эквивалентов и грамм) содержится в 1 м^3 воды?

10. В цехе по производству азотных удобрений для нейтрализации сточных вод, содержащих HNO_3 с концентрацией 0,01 моль/ дм^3 , используют гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Рассчитайте, какой объем сточных вод может быть очищен от азотной кислоты за 1 ч, если за это время расходуется 30 кг раствора гашеной извести с массовой долей 24 %.

Глава 6. СВОЙСТВА *d*-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

6.1. Положение *d*-элементов в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева

К *d*-элементам относятся элементы, у атомов которых электронами заполняется предвнешний ($n - 1$) *d*-подуровень при уже заполненном внешнем ns^2 -подуровне, т. е. элементы *побочных подгрупп* (IIIB—VIIIB) в короткопериодном варианте или элементы групп 3—12 в длиннопериодном варианте Периодической системы. Элементы, у которых заполняется *d*-подуровень, расположены в середине четвертого, пятого и шестого периодов, а также в незаконченном седьмом периоде — резерфордий Rf ($Z = 104$), дубний Db ($Z = 105$), сиборгий Sg ($Z = 106$), борий Bh ($Z = 107$), хассий Hs ($Z = 108$), мейтнерий Mt ($Z = 109$), дармштадтий Ds ($Z = 110$), рентгений Rg ($Z = 111$) и последующие, уже синтезированные.

Элементы, у которых заполняются *d*- и *f*-подуровни, принято называть **переходными металлами**, поскольку они расположены в больших периодах между *s*- и *p*-элементами и обладают металлическими свойствами. Характерной особенностью переходных элементов является то, что у их атомов заполняется электронами не внешний энергетический уровень, как у *s*- и *p*-элементов, а *d*-подуровень предыдущего уровня. К переходным металлам кроме *d*-элементов относят также *f*-элементы: шестого периода — лантаниды, или лантаноиды (порядковые номера 58–71 в Периодической системе), у которых заполняется электронами 4*f*-подуровень, и седьмого периода — актиниды, или актиноиды (порядковые номера 90–103), у которых электронами заполняется 5*f*-подуровень. Валентными орбиталями *d*-элементов являются энергетически близкие *ns*-, *np*- и $(n - 1)$ *d*-орбитали.

Атомы *d*-элементов характеризуются общей электронной формулой $(n - 1) d^{1-10} ns^{0-2}$. Электронные формулы элементов четвертого периода представлены в табл. 6.1 — у каждого последующего атома на *d*-подуровне уровня *M* появляется дополнительный электрон.

Таблица 6.1

Электронные формулы атомов *d*-элементов 4-го периода

Элемент	Порядковый номер элемента <i>Z</i>	Электронные конфигурации уровней			
		<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>
Sc	21	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ¹	4s ²
Ti	22	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ²	4s ²
V	23	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ³	4s ²
Cr	24	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s²3p⁶3d⁵	4s¹
Mn	25	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ⁵	4s ²
Fe	26	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ⁶	4s ²
Co	27	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ⁷	4s ²
Ni	28	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ⁸	4s ²
Cu	29	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s²3p⁶3d¹⁰	4s¹
Zn	30	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	4s ²

Примечание. Полужирным шрифтом выделены исключения из правил.

Последовательное заполнение 3*d*-подуровня в четвертом периоде нарушается у атомов Cr и Cu за счет проскока электрона с 4*s*- на 3*d*-подуровень, что объясняется повышенной устойчивостью на-

половину (например, d^5 у Cr) и полностью (например, d^{10} у Cu) заполненных подуровней. Аналогичные проскоки имеют место у элементов пятого (Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag) и шестого (Ir, Pt, Au) периодов. Палладий является единственным d -элементом пятого периода с незаполненным $5s$ -подуровнем, его электронная формула $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$.

Постепенное заполнение и незавершенность предвнешнего d -подуровня у большинства атомов обуславливают ряд особенностей свойств d -элементов, проявляющихся в немонотонном характере изменения физических свойств атомов с увеличением заряда ядра по сравнению со свойствами типичных s -элементов.

Атомные радиусы элементов в пределах периода по мере заполнения d -подуровня непарными электронами уменьшаются вследствие проявления эффекта *d -сжатия*, обусловленного усилением кулоновского притяжения электронов к ядру, заряд которого постепенно увеличивается. При появлении электронных пар у атомов группы 8 (Fe, Co, Ni и др.) радиус становится несколько больше из-за усиления взаимного отталкивания электронов (рис. 6.1). Характер изменения атомных радиусов d -элементов по группе также отличается от такового для элементов главных подгрупп, радиусы которых монотонно возрастают с увеличением заряда ядра. Атомные радиусы элементов пятого периода увеличиваются по сравнению с радиусами элементов четвертого периода, что характерно для всех элементов в связи с ростом количества электронных оболочек, и практически не изменяются при переходе к шестому периоду, что является результатом *f -сжатия* (лантаноидное сжатие) атомов. Это

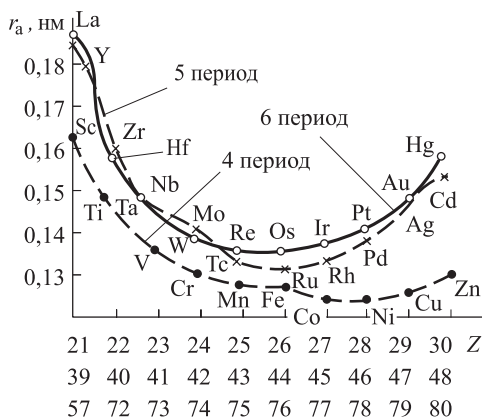


Рис. 6.1. Изменение радиуса атомов d -элементов в периодах

приводит к практическому совпадению значений радиусов элементов пятого и шестого периодов, расположенных в одной группе, например: в четвертом периоде — Zr и Hf; в пятом — Nb и Ta; в шестом — Mo и W; в седьмом — Tc и Re (см. рис. 6.1). Близость радиусов элементов пятого и шестого периодов обуславливает увеличение первых энергий ионизации и ослабление металлического характера свойств *d*-элементов вниз по группе.

По периоду с увеличением заряда ядра атомов немонотонно изменяются и другие свойства простых веществ, образованных *d*-элементами: плотность, температура плавления, электроотрицательность, первая, вторая и третья энергии ионизации (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Физико-химические свойства металлов 4-го периода

Свойства	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Радиус атома r_a , нм	0,161	0,145	0,131	0,125	0,137	0,124	0,125	0,125	0,128	0,133
Плотность ρ , кг/м ³	3000	4500	5800	7190	7430	7860	8900	8900	8960	7140
Температура плавления $T_{пл}$, °C	1540	1670	1900	1875	1250	1540	1490	1450	1083	419
Электроотрицательность χ	1,20	1,30	1,45	1,55	1,60	1,65	1,70	1,75	1,75	1,60
Энергия ионизации, эВ:										
I_1	6,70	6,82	6,74	6,76	7,43	7,90	7,86	7,63	7,72	9,39
I_2	12,80	13,57	14,10	16,49	15,46	16,18	17,05	18,15	20,29	17,96
I_3	24,80	27,47	26,31	30,95	33,69	30,64	33,49	35,16	36,83	39,70

Примечание. Полужирным шрифтом выделены отклонения.

Третья энергия ионизации соответствует отрыву электрона с предвнешнего *d*-подуровня; ее максимальное значение у Mn и Zn по сравнению с рядом расположенными элементами подтверждает повышенную устойчивость наполовину (Mn) и полностью (Zn) заполненного *d*-подуровня.

Увеличение энергий ионизации и электроотрицательности по периоду определяет уменьшение химической активности металлов в четвертом периоде.

Элементы группы 3 (Sc, Y, La), у которых заполнение *d*-подуровня только начинается, и группы 12 (Zn, Cd, Hg), у которых *d*-подуровень уже полностью заполнен, по физическим и химиче-

ским свойствам отличаются от остальных *d*-металлов и приближаются к свойствам элементов главных подгрупп (*s*- и *p*-элементов).

У элементов Sc, Y, и La проявляется большое сходство с *s*-металлами группы 2 (табл. 6.3): с возрастанием заряда ядра увеличивается атомный радиус, уменьшаются энергия (потенциал) ионизации и электроотрицательность. Простые вещества, образованные атомами этих элементов, сравнительно легкоплавкие и летучие, их ионы в водных растворах не окрашены, стандартные электродные потенциалы φ^0 близки к потенциалам щелочноземельных металлов, они — более энергичные восстановители, чем соседние *d*-металлы. Наряду с лантанидами и актинидами элементы Sc, Y и La относят к редкоземельным элементам, свойства которых рассмотрим далее.

Таблица 6.3

Сравнительная характеристика атомов и простых веществ *s*- и *d*-элементов

Группа	Элемент	Электронная формула	Радиус атома r_a , нм	Плотность ρ , кг/м ³	Температура плавления $T_{пл}$, °C	Электроотрицательность χ	Первая энергия ионизации I_1 , эВ	Стандартный электродный потенциал φ^0 , В
3	Sc	[Ar]3 <i>d</i> ¹ 4 <i>s</i> ²	0,161	3020	1540	1,36	6,7	−2,08
	Y	[Kr]4 <i>d</i> ¹ 5 <i>s</i> ²	0,181	4470	1525	1,22	6,38	−2,37
	La	[Xe]5 <i>d</i> ¹ 6 <i>s</i> ²	0,187	6120	920	1,10	5,58	−2,52
2	Ca	[Ar]4 <i>s</i> ²	0,197	1550	849	1,00	6,11	−2,866
	Sr	[Kr]5 <i>s</i> ²	0,215	2540	771	0,95	5,69	−2,888
	Ba	[Xe]6 <i>s</i> ²	0,224	3740	710	0,89	5,21	−2,906
6	Cr	[Ar]3 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ¹	0,125	7190	1875	1,66	6,76	−0,86
	Mo	[Kr]4 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ¹	0,140	10200	2620	2,16	7,10	−0,20
	W	[Xe]5 <i>d</i> ⁴ 4 <i>s</i> ²	0,141	19300	3395	2,36	7,98	+0,11

Металлы Cr, Mo, и W (группа 6), в отличие от Sc, Y, и La (группа 3), характеризуются следующими свойствами: более высокими температурой плавления, энергией ионизации и электроотрицательностью, пониженной химической активностью, что подтверждается высокими положительными значениями стандартных электродных потенциалов — в ряду активностей W расположен после H (приложение, табл. П2).

6.2. Общие физические свойства

Физические свойства простых веществ, образованных атомами *d*-элементов, определяются электронным строением атомов, наличием металлической связи и типом кристаллической структуры. Большинство металлов кристаллизуется в решетках плотных упаковок (ОЦК, ГЦК, ГПУ) с большими КЧ (8;12), многие проявляют полиморфизм.

В компактном состоянии металлы имеют серебристо-белый или серовато-белый цвет, кроме медно-красной меди и желтого золота, которые сохраняют цвет даже в порошкообразном состоянии, тогда как все остальные металлы при измельчении изменяют цвет до темно-серого или черного.

Металлы характеризуются высокими значениями температур плавления и кипения, высокой электропроводностью, большой плотностью, особенно МПГ, плотность которых выше 20 000 кг/м³.

Многие физические свойства металлов (плотность, температура плавления, удельное сопротивление, прочность и др.) изменяются аналогично тому, как изменяются радиусы атомов: экстремум

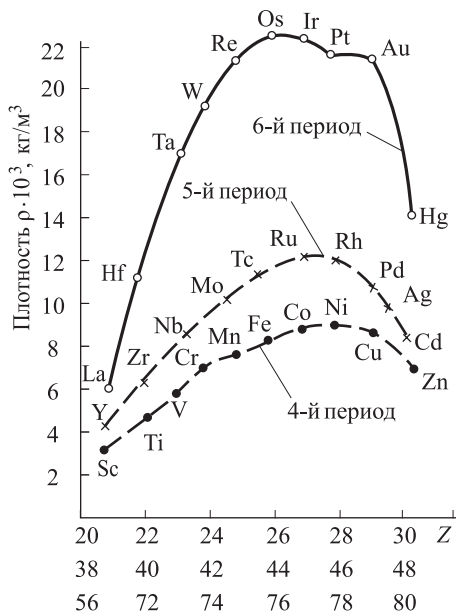


Рис. 6.2. Изменение плотности *d*-металлов в периодах

в изменении свойства приходится на атомы, у которых на d -подуровне появляются электронные пары (рис. 6.2).

Металлы являются хорошими проводниками электрического тока, особенно те из них, у которых на внешнем ns -энергетическом подуровне имеется только один электрон при наполовину или полностью заполненном d -подуровне. Например, Cu, Ag, Au (электронная формула $(n-1)d^{10}ns^1$) проводят электрический ток лучше, чем Zn, Cd и Hg ($(n-1)d^{10}ns^2$). Аналогично Cr и Mo ($(n-1) \times d^5 ns^1$) характеризуются большей проводимостью, чем Mn, Tc, Re ($(n-1)d^5 ns^2$).

Металлы и их соединения обычно проявляют *парамагнитные свойства*. Это означает, что, будучи помещенными в неоднородное магнитное поле, они втягиваются полем, т. е. перемещаются в направлении увеличения его напряженности. Парамагнетизм d -металлов выше, чем у металлов главных подгрупп, поскольку в электронной формуле d -металлов этих элементов имеется большее количество неспаренных электронов с некомпенсированными спинами. В четвертом периоде наибольший магнитный момент имеют ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} , у каждого из которых есть по пять неспаренных d -электронов. В этом же периоде Co, Ni и особенно Fe проявляют *ферромагнетизм* — разновидность парамагнетизма, при котором металлы сохраняют намагниченность после снятия внешнего магнитного поля. Некоторые вещества выталкиваются неоднородным магнитным полем, т. е. перемещаются в направлении ослабления напряженности поля. Такие вещества называются *диамагнитными*, они не содержат неспаренных электронов, к ним относятся ионы d -элементов Cu, Ag, Au (группа 11) и Zn, Cd, Hg (группа 12) и ионы s -элементов.

Механические свойства d -металлов разнообразны: к мягким металлам можно отнести Hg, Cd, Au, Cu и др.; высокой твердостью обладают Re, Os, Ru, Ir, V, Rh, Ta; хорошую ковкость проявляют Cu, Ag, Au, Pt, Ni.

Все d -металлы имеют большое значение для создания современной техники: они служат основой многочисленных сплавов (низко- и высоколегированные стали, нихромы, монетные сплавы, латуни, бронзы и т. д.) или легирующими компонентами, улучшающими механические и антикоррозионные свойства сплавов.

Распространенность d -элементов в земной коре. Из 40 известных d -элементов в земной коре в больших или меньших количествах содержится 30, остальные получены искусственным путем, их изото-

пы обладают малыми периодами жизни (см. далее). Технеций Tc в земной коре до сих пор не обнаружен. В природе *d*-элементы встречаются в виде химических соединений, преимущественно оксидов и сульфидов. В свободном состоянии, в виде так называемых самородных металлов, встречаются Pt, Au, реже Ag, достаточно редко Cu.

В земной коре *d*-элементы распространены следующим образом (% , мас.):

Группа 3	Sc $1 \cdot 10^{-3}$	Группа 8	Fe 4,65
	Y $2,9 \cdot 10^{-3}$		Ru $5 \cdot 10^{-7}$
	La $2,9 \cdot 10^{-3}$		Os $5 \cdot 10^{-7}$
4	Ti $5,7 \cdot 10^{-1}$	9	Co $1,8 \cdot 10^{-3}$
	Zn $1,7 \cdot 10^{-2}$		Rh $1 \cdot 10^{-7}$
	Hf $1 \cdot 10^{-4}$		Ir $1 \cdot 10^{-7}$
5	V $1,9 \cdot 10^{-2}$	10	Ni $5,8 \cdot 10^{-3}$
	Nb $2 \cdot 10^{-3}$		Pd $7 \cdot 10^{-6}$
	Ta $2,5 \cdot 10^{-4}$		Pt $4,3 \cdot 10^{-7}$
6	Cr $8,3 \cdot 10^{-3}$	11	Cu $4,7 \cdot 10^{-3}$
	Mo $1,1 \cdot 10^{-4}$		Ag $1 \cdot 10^{-7}$
	W $1,3 \cdot 10^{-4}$		Au $4,3 \cdot 10^{-7}$
7	Mn $1 \cdot 10^{-1}$	12	Zn $8,3 \cdot 10^{-3}$
	Tc —		Cd $1,3 \cdot 10^{-5}$
	Re $7 \cdot 10^{-7}$		Hg $8,3 \cdot 10^{-6}$

Один из самых распространенных элементов — Fe. В природе встречается в виде следующих минералов: магнетита (или магнитного железняка, Fe_3O_4); гематита (или красного железняка, Fe_2O_3); пирита (или железного колчедана, FeS_2), а также в свободном виде (метеоритное железо).

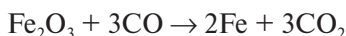
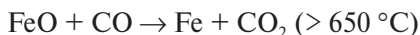
Получение металлов. Многие металлы в свободном виде трудно получить ввиду необходимости их концентрирования из природных руд, так как они не образуют богатых собственных месторождений. В процессе получения металлов используют пирометаллургические, металлотермические, гидро- и электрометаллургические методы.

Получение сплавов на основе *железа* включает в себя следующие процессы:

- пирометаллургическое восстановление железной руды до металла, в качестве восстановителей используют кокс, оксид углерода (II), кремний, алюминий или водород;
- окисление в целях удаления вредных примесей;

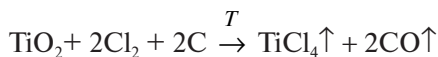
- добавление примесей, необходимых для получения заданного состава сплава.

Процесс получения железа в доменных печах осуществляется в несколько стадий:

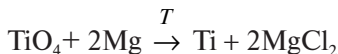


В области температуры 1000...1200 °С происходит науглероживание железа в результате формирования карбида железа Fe_3C (так называемого цементита), который образует эвтектический сплав с Fe с содержанием 4,3 % C, т. е. чугуна.

При получении *титана* из его природного соединения — рутила TiO_2 руду сначала обрабатывают Cl_2 в присутствии C в целях получения летучего тетрахлорида TiCl_4 по реакции

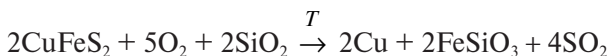


После конденсации и очистки TiCl_4 его восстанавливают металлотермическим способом, используя такие восстановители, как Mg, Ca, Al:



Титан получают в аморфном состоянии, поэтому его подвергают переплаву в вакууме.

Медь получают из полиметаллических сульфидных руд, которые обычно содержат 2...2,5 % металла, подвергая их многочисленным операциям обогащения и отделения от пустой породы. Схематически эти процессы можно выразить суммарной реакцией:



Таким образом получают черновую медь, которая содержит 95...98 % Cu. Высокочистую медь получают электролитическим способом, при этом на аноде черновая медь растворяется, на катоде выделяется чистая медь. Более активные, чем медь, примеси (Fe, Zn и др.), находящиеся в черновой меди, остаются в растворе, менее активные (Ag, Au и др.) — выпадают в осадок (шлам), который подвергают дальнейшей переработке.

6.3. Общие химические свойства

Увеличение электроотрицательности и энергии ионизации по периоду и по группе (см. табл. 6.2) указывает на ослабление металлических свойств и химической активности металлов, что подтверждается их положением в ряду активностей. Химическая активность металлов количественно оценивается значениями стандартного электродного потенциала φ^0 (приложение 2), которые измеряются относительно стандартного водородного электрода (подробнее см. разд. 19.4). Активность металлов в каждом периоде с увеличением заряда ядра атома понижается, что подтверждается возрастанием потенциала. Активность металлов в группах изменяется не столь однозначно: у Sc, Y, La (группа 3) активность увеличивается, по химическим свойствам эти элементы (см. табл. 6.3) ближе к *s*-металлам. По мере заполнения *d*-подуровня, начиная с группы 5, активность металлов с увеличением заряда ядра атома снижается.

В четвертом периоде только Cu, имея положительное значение стандартного электродного потенциала φ^0 (табл. 6.4), не растворяется в кислотах типа HCl, в которых окислителем является ион H^+ . В пятом и шестом периодах химическая активность металлов снижается быстрее — МПГ, Ag, Au, Hg устойчивы в этих кис-

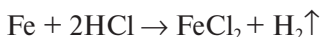
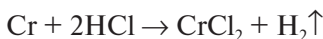
Таблица 6.4

Стандартные электродные потенциалы *d*-металлов разных периодов

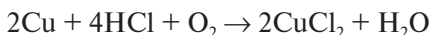
4-й период		5-й период		6-й период	
$\mathcal{E}^{Z+}/\mathcal{E}$	$\varphi^0, \text{В}$	$\mathcal{E}^{Z+}/\mathcal{E}$	$\varphi^0, \text{В}$	$\mathcal{E}^{Z+}/\mathcal{E}$	$\varphi^0, \text{В}$
Sc ³⁺ /Sc	−2,08	Y ³⁺ /Y	−2,37	La ³⁺ /La	−2,52
Ti ²⁺ /Ti	−1,63	Zr ⁴⁺ /Zr	−1,56	Hf ⁴⁺ /Hf	−1,70
V ²⁺ /V	−1,18	Nb ³⁺ /Nb	−1,10	Ta ⁵⁺ /Ta	−0,75
Cr ²⁺ /Cr	−0,86	Mo ³⁺ /Mo	−0,20	W ³⁺ /W	+0,11
Mn ²⁺ /Mn	−1,18	Tc ²⁺ /Tc	−0,24	Re ³⁺ /Re	−0,3
Fe ²⁺ /Fe	−0,44	Ru ²⁺ /Ru	+0,45	Os ²⁺ /Os	+0,70
Co ²⁺ /Co	−0,277	Rh ²⁺ /Rh	+0,60	Ir ³⁺ /Ir	+1,0
Ni ²⁺ /Ni	−0,25	Pd ²⁺ /Pd	+0,86	Pt ²⁺ /Pt	+1,20
Cu ²⁺ /Cu	+0,34	Ag ⁺ /Ag	+0,779	Au ³⁺ /Au	+1,50
Zn ²⁺ /Zn	−0,76	Cd ²⁺ /Cd	−0,402	Hg ²⁺ /Hg	+0,854

Примечание. Стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю: $2H^+/H_2 \varphi^0 = 0,0 \text{ В}$.

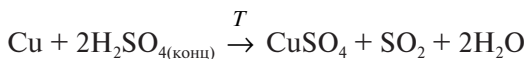
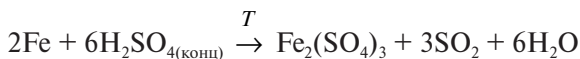
лотах. Однако некоторые активные металлы (Ti, Fe, Zr, Hf, Ta и др.) устойчивы в концентрированных серной и азотной кислотах, что объясняется образованием защитных оксидных пленок. Так, металлы, образованные атомами *d*-элементов четвертого периода, практически все растворимы в соляной кислоте с выделением H₂:



Медь растворяется в концентрированной соляной кислоте при наличии дополнительного окислителя или комплексообразователя:

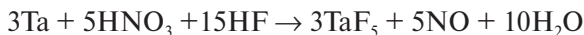


В концентрированных серной и азотной кислотах при нагревании большинство металлов растворяется:



Металлы пятого и особенно шестого периодов химически более инертны — устойчивы в кислотах типа HCl и разбавленной H₂SO₄; растворяются в HNO₃ или смесях кислот, а также в щелочах при наличии окислителей.

Молибден взаимодействует с концентрированной азотной кислотой; Ta, W, МПГ растворяются в смеси азотной и плавиковой кислот, образуя комплексные соединения, или в расплавленных щелочах в присутствии сильного окислителя:



Только в смеси концентрированных HNO_3 и HCl (так называемой царской водке) растворяются Au и Pt :



Эта химическая особенность Au используется для отделения его от Ag . Золото также растворяется в концентрированной селеновой кислоте, но применение этого растворителя ограничено вследствие его дороговизны и высокой токсичности.

У d-элементов имеются еще особенности, отличающие их от s- и p-элементов: они образуют *соединения внедрения*, или *металлоподобные соединения*, с неметаллами, имеющими небольшую электроотрицательность, — В, С, N, Si и некоторыми другими элементами. Соединения внедрения, особенно характерные для элементов групп 5–7, имеют нестехиометрический состав, сохраняют металлический блеск и проводимость, высокие значения температуры плавления и большую твердость, некоторые переходят в состояние сверхпроводимости при очень низких температурах (табл. 6.5). Они также образуют многочисленные соединения между собой или с s- и p-металлами, так называемые *интерметаллиды*, в расплавах, в процессах распада твердых растворов или в твердом состоянии за счет диффузии одного металла в другой. Интерметаллиды упрочняют сплавы, обеспечивая их устойчивость при высокой температуре в процессе эксплуатации.

Таблица 6.5

Свойства соединений внедрения элементов группы 5

Свойства	VN	VB	V_3Si	NbC	NbB_2	TaN	TaC
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	6,04	5,44	5,67	7,56	6,97	15,46	14,30
Температура плавления $T_{\text{пл}}$, К	2633	2523	2003	3753	3273	3360	4153
Удельное со- противление ρ , мКОм · см	85	35–40	203,5	51,1	34,0	128,0	42,1
Температура сверхпро- водимости $T_{\text{св.пр}}$, К	7,5–8,2	1,28	17,1	6,0–10,3	1,28	1,88	1,20
Кристалли- ческая структура	Кубиче- ская	Ромбиче- ская	Кубиче- ская	Кубиче- ская	Гексаго- нальная	Гексаго- нальная	Кубиче- ская

Так, Ti образует с *d*-элементами своего периода различные интерметаллиды, например: TiCr_2 , TiMn_4 , TiMn_2 , Ti_2Fe . В пределах одной группы (Cr — Mo — W) вместо интерметаллидов, как правило, образуются твердые растворы замещения ограниченной или неограниченной растворимости, за исключением металлов семейства Fe, которые образуют интерметаллиды между собой, например, Fe_3Co , Fe_3Ni , Fe_2Ni и др.

Гидриды d-элементов резко отличаются от водородных соединений элементов главных подгрупп, которые образуют с водородом солеобразные, полимерные или летучие соединения, имеющие постоянный состав. Гидриды *d*-металлов чаще всего представляют собой твердые растворы или соединения внедрения нестехиометрического состава.

Поглощение водорода *d*-металлом протекает сложным образом. Предельное содержание H_2 зависит от температуры и давления, например, Ti и Zr активно поглощают водород вплоть до образования соединений ЭH_2 , при этом резко ухудшаются пластические свойства металлов. Необыкновенно большой способностью поглощать H_2 обладает Pd, один объем которого способен поглотить более 700 объемов H_2 . Некоторые *d*-металлы не поглощают H_2 , а их гидриды могут быть получены только косвенным путем. Такие соединения имеют состав, близкий к стехиометрическому, неустойчивы, разлагаются при небольшом повышении температуры: гидриды NiH_2 , FeH_2 , CrH_3 , ZnH_2 .

Оксиды многих *d*-элементов являются *соединениями переменного состава*. Например, в системе Ti—O образуется много различных фаз как переменного, так и практически постоянного состава: фазы Ti— $\text{TiO}_{0,5}$ и $\text{TiO}_{0,88}$ — $\text{TiO}_{1,2}$ обладают металлическим блеском и металлической проводимостью, фазы $\text{TiO}_{1,5}$ — Ti_3O_5 служат полупроводниками, конечный продукт TiO_2 — диэлектрик. Такие особенности развиваются вследствие того, что у *d*-элементов валентные не только *s*-электроны внешнего уровня, но и часть или все *d*-электроны предвнешнего уровня, что объясняет существование соединений различных степеней окисления и, как правило, широкие возможности изменения их кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств (табл. 6.6).

Элементы Cu, Ag, Au группы 11 (IB) образуют соединения, в которых могут проявлять степень окисления +1, +2 или +3; наиболее устойчивые значения степени окисления для них следующие: Cu (+2), Ag (+1), Au (+3).

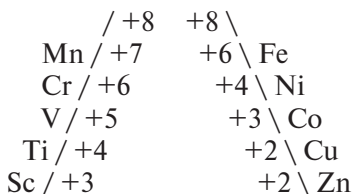
Таблица 6.6

Возможные значения степени окисления *d*-элементов 4-го периода

Группа	Электронная формула	Элементы							
		Э ⁰	Э ¹⁺	Э ²⁺	Э ³⁺	Э ⁴⁺	Э ⁵⁺	Э ⁶⁺	Э ⁷⁺
3	d^1s^2	Sc ⁰	—	—	Sc ³⁺	—	—	—	—
4	d^2s^2	Ti ⁰	—	Ti ²⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	—	—	—
5	d^3s^2	V ⁰	—	V ²⁺	V ³⁺	V ⁴⁺	V ⁵⁺	—	—
6	d^5s^1	Cr ⁰	—	Cr ²⁺	Cr ³⁺	—	—	Cr ⁶⁺	—
7	d^5s^2	Mn ⁰	—	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	—	Mn ⁶⁺	Mn ⁷⁺
8	d^6s^2	Fe ⁰	—	Fe ²⁺	Fe ³⁺	—	—	Fe ⁶⁺	—
9	d^7s^2	Co ⁰	—	Co ²⁺	Co ³⁺	—	—	—	—
10	d^8s^2	Ni ⁰	—	Ni ²⁺	Ni ³⁺	Ni ⁴⁺	—	—	—
11	$d^{10}s^1$	Cu ⁰	Cu ¹⁺	Cu ²⁺	Cu ³⁺	—	—	—	—
12	$d^{10}s^2$	Zn ⁰	—	Zn ²⁺	—	—	—	—	—

Примечание. Тип химической связи Э⁰ — металлическая; Э¹⁺—Э³⁺ — ионная (степень ионности по периоду уменьшается); Э⁴⁺—Э⁷⁺ — ковалентная (доля ковалентной связи по периоду увеличивается).

Изменение степени окисления элементов четвертого периода можно представить в виде такой пирамиды:



Степень окисления +8 реализуется только в соединениях Ru и Os с кислородом (RuO₄, OsO₄), которые образуются под воздействием O₂ на металлы; в щелочно-окислительных расплавах образуются рутенаты Me₂RuO₄ и осматы Me₂OsO₄.

По характерным свойствам *d*-элементы можно условно подразделить на *два семейства*:

от $(n-1)d^1ns^2$ до $(n-1)d^5ns^2$, в котором электроны на *d*-подуровне не спарены;

от $(n-1)d^6ns^2$ до $(n-1)d^{10}ns^2$, в котором на *d*-подуровне появляются электронные пары.

Для *первого семейства* (элементы групп 4–7, или IVB–VIIB) характерны соединения высшей степени окисления. Устойчивость таких соединений снижается по периоду. Стабильные соединения с кислородом образуют титан — TiO_2 и ванадий — V_2O_5 ; хром образует менее устойчивый оксид CrO_3 , разлагающийся при 427 К. Это кислотообразующие оксиды. Диоксид TiO_2 проявляет слабую амфотерность; кислоты высших степеней окисления малоустойчивы, а их соли вполне устойчивы и проявляют сильные окислительные свойства (KVO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4).

Для *второго семейства* (элементы групп 8–11, или VIIIB–IB) характерны соединения низшей степени окисления, устойчивость которых возрастает по периоду от Fe^{2+} к Cu^{2+} . Их оксиды имеют основной характер, проявляют восстановительные свойства, галогениды солеобразны.

Особенность элементов групп 8–10 (семейства Fe и МПГ) состоит в том, что для них характерно как горизонтальное сходство в свойствах, так и вертикальное. Например, Fe, Co, Ni (семейство Fe) проявляют горизонтальное сходство в соединениях, которое выражено больше, чем вертикальное сходство элементов Fe, Ru, Os. В рядах Co, Rh, Ir и Ni, Pd, Pt сходство в свойствах еще меньше выражено, но проявляется большое сходство по горизонтали: элементы Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt образуют семейство платиновых металлов.

Несмотря на то что в микроскопических количествах Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Zn, Cd, Mn, Mo, W, Ag и другие элементы важны в жизнедеятельности человека, животных и растений, следует отметить некоторые токсичные свойства *d*-металлов.

Избыток в организме соединений Cu, Cr, W, Ru, Os вызывает заболевания верхних дыхательных путей. Промышленное производство Cr и Mo при недостаточном контроле выброса промышленных газов загрязняет окружающую среду, что угрожает человеку серьезными легочными заболеваниями. При систематическом воздействии солей меди на организм человека отмечается поражение зубов, десен, язвенная болезнь желудка.

С опасностью отравления соединениями марганца сталкиваются рабочие при добыче пиролюзита, а также занятые в сталеплавленном производстве. Возможна интоксикация работников химических предприятий, где производится или используется KMnO_4 . При отравлениях наблюдается головная боль, быстрая утомляемость, изменение кровяного давления; при воздействии на кожу — дерматиты и экзема.

В больших количествах ядовиты соединения Ni и Co. Кобальт (II), образуя комплексы с гидросульфидными группами ферментов в организме человека, вызывает удушье, тошноту, боль в сердце, дерматиты. Хронические отравления солями никеля сопровождаются головной болью, головокружением, снижением аппетита. Соединения Ni относят к канцерогенным.

Большую опасность для человека представляет ртуть Hg и ее соединения, так как они плохо выводятся из организма. При отравлении наблюдаются головная боль, кровоточивость десен, воспаление лимфатических узлов. Опасность с точки зрения охраны природы представляет и производство ртути, бесконтрольное применение препаратов на основе ртути в сельском хозяйстве. Токсичны соединения кадмия: хронические отравления приводят к желудочно-кишечным расстройствам, быстрой утомляемости, шуму в ушах. Не допускается слив растворов солей кадмия и ртути в канализацию. Для сбора пролитой металлической ртути необходимо использовать амальгамированные медные и жестяные пластины и кисточки, дезактивацию проводить обработкой порошкообразной серой, раствором FeCl_3 или соединениями иода.

Опасно превышение $0,01 \text{ мг/м}^3$ в воздухе пыли серебра, которое накапливается на стенках капилляров, особенно в печени, костном мозге, селезенке. При постоянной работе с золотой пылью могут возникать дерматиты и экземы.

Наименее токсичен Zn, однако попадание паров металлического Zn и его солей в организм вызывает у человека заболевания верхних дыхательных путей, кашель. В целях детоксикации применяют молоко или яичный белок. Также малотоксичны соединения Fe, Nb, Ta, Mo, МПГ, в частности Rh и Pd.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Объясните, как изменяются в группе Ti — Zr — Hf: а) радиусы атомов; б) первые потенциалы ионизации; в) устойчивость степени окисления; в) отношение металлов к кислотам и щелочам.

2. Одним из промышленных способов получения ванадия является термическое разложение хлорида или иодида ванадия (II) на простые вещества. Приведите соответствующие уравнения реакций. Какие другие способы получения металлов вам известны?

3. Укажите, в результате взаимодействия каких соединений образовались указанные продукты реакции. Напишите уравнения реакций, подберите коэффициенты.

- а) ... $\rightarrow \text{H}_2[\text{TiCl}_6]$ г) ... $\rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{KBr}$
б) ... $\rightarrow \text{Na}_2\text{TiO}_3 + \text{CO}_2$ д) ... $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
в) ... $\rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NaMnO}_4 + \text{NaOH}$ е) ... $\rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_2$

4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения, и укажите условия их протекания:

- 1) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{S}_3$
2) $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$
3) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

5. Приведите уравнения качественных реакций, которые используются в аналитической практике для обнаружения в водных растворах ионов железа (II) и железа (III). Какую положительную и отрицательную роль играют ионы железа для живых организмов?

6. Широкое применение в электротехнике и других производствах находят сплавы меди с цинком — латуни. Вычислите массовую долю (в процентах) каждого металла в сплаве, если при обработке 30 г образца латуни раствором разбавленной H_2SO_4 выделилось 4,4 дм³ водорода H_2 (н. у.).

7. При промышленном получении медного купороса медный лом окисляется при нагревании кислородом воздуха и полученный оксид меди (II) растворяется в H_2SO_4 . Вычислите теоретический расход Cu и 80%-ной H_2SO_4 на 1 т $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Какие области применения медного купороса вам известны?

8. Образец сплава серебра с медью массой 0,508 г обработали избытком концентрированной HNO_3 до его полного растворения, а затем действовали избытком KCl . Выпавший осадок промыли, высушили и взвесили. Его масса составила 0,591 г. Определите состав сплава (в процентах).

9. В одном из европейских озер была запрещена ловля рыбы из-за того, что в 1 кг мякоти рыбы содержание ртути составляло 1...10 мг. Озеро стали обрабатывать небольшим количеством также очень вредного Na_2Se . В результате через несколько лет содержание ртути в рыбе уменьшилось почти в 2 раза без ее заражения селеном¹.

- а) Объясните, почему был выбран такой способ обеззараживания озера.

¹ Зайцев О.С. Задачи, упражнения и вопросы по химии: учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1996, с. 398.

- б) Какие меры предосторожности следовало соблюдать, чтобы не загрязнить озеро Se? Ответ обоснуйте.
- в) Предложите другие способы очистки природных вод от ртути.
10. Одним из способов получения золота, известным с 1844 г., является добыча его из бедных месторождений. Однако в результате такого технологического процесса получаемое золото загрязнено цинковой пылью, опасной для здоровья рабочих. Определите массовую долю Zn в конечном продукте, если для очистки 200 г потребовалось 10 г 33,75%-ного раствора HCl.

Глава 7. СВОЙСТВА *d*- И *f*-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

7.1. Соединения высших степеней окисления *d*-элементов

Соединения *d*-элементов в зависимости от степени окисления можно условно подразделить на три группы:

- 1) соединения высшей степени окисления (+4, +5, +6, +7, +8);
- 2) средней (+3, +4);
- 3) низшей (+1, +2).

Сходство в свойствах соединений с одинаковой степенью окисления — характерная особенность *d*-элементов. В каждой группе у таких соединений разных элементов проявляется сходство в типе химической связи, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойствах.

Высшие степени окисления *d*-элементов присущи соединениям с наиболее электроотрицательными элементами — галогенами и кислородом, характерны для элементов групп 4–8 (табл. 7.1).

В четвертом периоде *d*-элементы — сильные окислители, окислительная способность увеличивается по периоду от Ti^{4+} к Fe^{6+} , неустойчивы Co^{4+} и Ni^{4+} .

Соединениям высшей степени окисления свойственны ковалентные связи, приближающие их свойства к свойствам соединений *p*-элементов этих же групп. Например, оксиду CrO_3 отвечает хромовая кислота H_2CrO_4 , а оксиду серы (VI) SO_3 — серная кислота H_2SO_4 ; для обеих кислот характерны окислительные свойства.

Несколько отличается от них диоксид титана TiO_2 , который проявляет амфотерность и слабые окислительные свойства — не

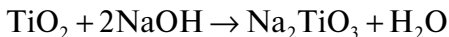
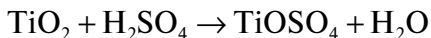
Таблица 7.1

Соединения высших степеней окисления
d-элементов 4-го периода

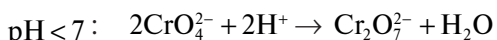
Соединения	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺	Cr ⁶⁺	Mn ⁷⁺	Fe ⁶⁺	Co ⁴⁺	Ni ⁴⁺	Cu ³⁺
Оксид	TiO ₂	V ₂ O ₅	CrO ₃	Mn ₂ O ₇	(FeO ₃)	(CoO ₂)	—	Cu ₂ O ₃
Гидрат оксида	TiO ₂ · H ₂ O	V ₂ O ₅ · H ₂ O	CrO ₃ · nH ₂ O	(HMnO ₄)	(H ₂ FeO ₄)	(CoO ₂ · H ₂ O)	—	Cu ₂ O ₃ · nH ₂ O
Состояние иона в растворе	TiO ²⁺ ₄ TiO ²⁻ ₃	VO ⁺ ₂ VO ³⁻ ₄	CrO ²⁻ ₄ Cr ₂ O ²⁻ ₇	MnO ⁻ ₄	FeO ²⁻ ₄	(CoO ²⁻ ₃)	—	(CuO ⁻ ₂)
Соль кислородсодержащей кислоты	TiOSO ₄ ; TiO(NO ₃) ₂	VO ₂ NO ₃ VO ₂ ClO ₄ K ₃ VO ₄	K ₂ CrO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	KMnO ₄	(K ₂ FeO ₄)	—	—	KCuO ₂
Галогенид, оксогалогенид	TiF ₄ TiCl ₄ TiBr ₄ TiI ₄	VF ₄ VOF ₂ VCl ₄ VOCl ₂ VOBr ₂	CrO ₂ F ₂ CrO ₂ Cl ₂ CrO ₂ Br ₂	—	—	—	—	—

Примечание. В скобках указаны неустойчивые вещества.

растворяется в воде, растворяется в концентрированной серной кислоте и расплавах щелочей:



Гидроксид CrO_3 хорошо растворяется в воде, образуя полихромовые кислоты $\text{CrO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, не выделенные в свободном состоянии. Наиболее устойчивы хромовая H_2CrO_4 и дихромовая H_2CrO_7 кислоты, соли которых устойчивы в водных растворах при разных значениях pH:

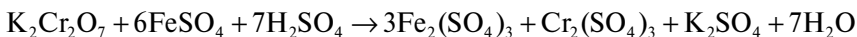
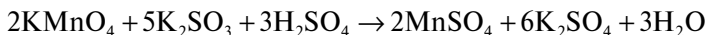


Устойчивость соединений высших степеней окисления снижается по периоду и увеличивается вниз по группе, например, в ряду оксидов титана, ванадия, хрома, марганца температура плавления понижается от 1842 К (TiO_2) до –5 К (Mn_2O_7), который неустойчив и разлагается со взрывом при 90 К. В ряду диоксидов $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2$, наоборот, температура плавления повышается, достигая 2900 К (HfO_2).

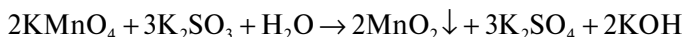
По периоду усиливаются кислотообразующий и окислительный характер оксидов и гидроксидов — перманганат калия KMnO_4 в кислой среде более сильный окислитель, чем дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В подгруппах увеличивается сверху вниз устойчивость соединений высшей степени окисления, при этом одновременно уменьшаются их окислительные свойства.

Особый интерес вызывает поведение многозарядных катионов Э^{Z+} , не существующих в таком виде в водном растворе вследствие их сильного поляризующего действия на молекулы воды, в результате чего образуются оксокатионы, например TiO^{2+} , VO_2^+ , или оксоанионы (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). В водных растворах состав продуктов восстановления ионов окислителей MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ существенно зависит от среды, например:

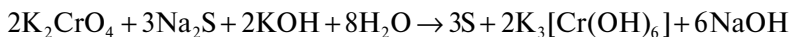
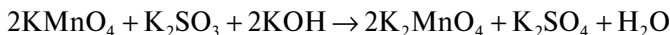
при $\text{pH} < 7$



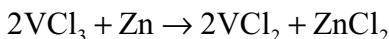
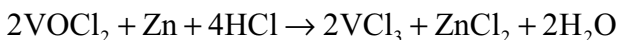
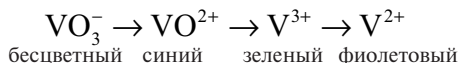
при $\text{pH} = 7$



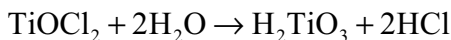
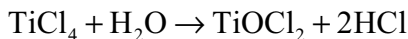
при $pH > 7$



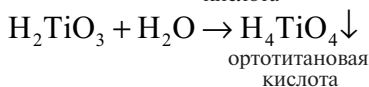
Восстановление соединений *d*-элементов в высшей степени окисления может протекать ступенчато. В частности, восстановление соединений ванадия (V) цинком в кислой среде протекает по схеме:



Высшие галогениды в водных растворах сильно гидролизуются (подробнее см. разд. 18.2):

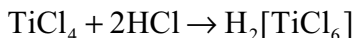


метатитановая
кислота



ортотитановая
кислота

В концентрированных растворах галогениды титана образуют комплексы:



Образование комплексов с неорганическими лигандами для *d*-металлов в высших степенях окисления малохарактерно.

7.2. Соединения средних степеней окисления *d*-элементов

В соединениях средних степеней окисления сохраняется значительная доля ионной связи, оксиды и гидроксиды проявляют амфотерность, в химических реакциях могут быть и окислителями, и восстановителями (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Соединения средних степеней окисления
d-элементов 4-го периода

Соединения	Ti ³⁺	V ³⁺ , V ⁴⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺ , Mn ⁴⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Ni ³⁺	Cu ²⁺
Оксид	Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃ VO ₂	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃ MnO ₂	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃	CuO
Гидроксид, гидрат оксида	Ti(OH) ₃ Ti ₂ O ₃ · <i>n</i> H ₂ O	V(OH) ₃ V(OH) ₄	Cr(OH) ₃	Mn(OH) ₃ Mn(OH) ₄	Fe(OH) ₃	Co ₂ O ₃ · H ₂ O	Ni ₂ O ₃ · H ₂ O	Cu(OH) ₂
Состояние иона в растворе	Ti ³⁺ [Ti(H ₂ O) ₆] ³⁺	V ³⁺ VO ⁺ [V(H ₂ O) ₆] ³⁺	Cr ³⁺ [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ [Cr(OH) ₆] ³⁻	Mn ³⁺ Mn ⁴⁺ [MnO ₃] ³⁻ [MnO ₃] ²⁻	Fe ³⁺ [FeO ₂] ⁻ [Fe ₂ O ₄] ²⁻	Co ³⁺ [Co ₂ O ₄] ²⁻	Ni ³⁺ [NiO ₂] ⁻	Cu ²⁺ [Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺ [CuO ₂] ²⁻
Соль	Ti ₂ (SO ₄) ₃ [Ti(H ₂ O) ₆]Cl ₃	V ₂ (SO ₄) ₃ VPO ₄ VONO ₃	Cr ₂ (SO ₄) ₃ [Cr(H ₂ O) ₆]Cl ₃ K ₃ [Cr(OH) ₆]	Mn ₂ (SO ₄) ₃ MnPO ₄ Na ₃ [MnO ₃]	Fe ₂ (SO ₄) ₃ FeCl ₃ KFeO ₂ BaFe ₂ O ₄	Co ₂ (SO ₄) ₃ Mg[Co ₂ O ₄]	Ni(CH ₃ COO) ₃ NaNiO ₂	CuSO ₄ [Cu(H ₂ O) ₄]Cl ₂ K ₂ CuO ₂
Галогенид	TiF ₃ TiCl ₃ TiBr ₃ TiI ₃	VF ₃ VCl ₃ VBr ₃ VI ₃	CrF ₃ CrCl ₃ CrBr ₃ CrI ₃	MnF ₃ MnCl ₃ MnCl ₄	FeFe ₃ FeCl ₃ FeBr ₃ FeI ₃ Fe ₂ F ₆ Fe ₂ Cl ₆ Fe ₂ Br ₆	(CoF ₃) (CoCl ₃)	—	CuF ₂ CuCl ₂ CuBr ₂ CuI ₂

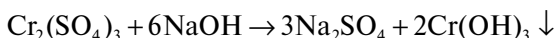
Наиболее устойчивы оксиды хрома (III), железа (III), марганца (IV), меди (II).

Оксид хрома Cr_2O_3 — тугоплавкий и твердый, применяется в производстве огнеупорных материалов и в качестве абразивного материала, амфотерен, но малоактивен и реагирует со щелочами только при сплавлении, образуя хромит натрия NaCrO_2 :

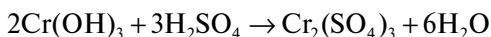


При образовании в легированной стали хромитов железа и никеля получают кристаллы кубической системы — шпинели, обладающие высокой химической устойчивостью. Пассивирующие защитные пленки на нихромах и нержавеющей сталях обязаны своими свойствами шпинелям: $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ или NiCr_2O_4 и $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ или FeCr_2O_4 .

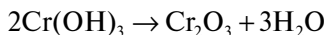
Гидроксид хрома (III) получают из его растворимых солей, так как Cr_2O_3 в воде нерастворим:



Соединение $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — серо-зеленый осадок, легко растворяется в кислотах и щелочах:

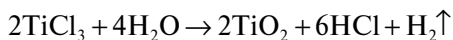


При нагревании $\text{Cr}(\text{OH})_3$ превращается в Cr_2O_3 :

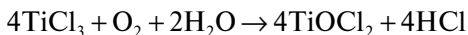


Хром (III) наиболее устойчив в виде двойных солей, например хромокалиевых квасцов $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которые применяются при дублении кожи и в качестве протравы в текстильном производстве.

Соединения титана (III) и ванадия (III) менее устойчивы, легко окисляются, например, TiCl_3 медленно окисляется водой с выделением водорода:



Во влажном воздухе реакция протекает иначе:



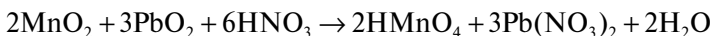
Соединения трехвалентных Co и Ni малочисленны, проявляют очень слабую амфотерность, легко гидролизуются. Кобальтат (III) кобальта (II) $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4]$, или Co_3O_4 , обладает структурой шпинели, проявляет парамагнитные свойства, используется для получения стекла, сильно поглощающего ультрафиолетовые лучи. Никель образует малоустойчивые никелаты со щелочными и щелочноземельными металлами, например NaNiO_2 , $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$.

Оксид марганца MnO_2 встречается в природе в виде минерала пиролюзита, относительно устойчив, сильный окислитель:

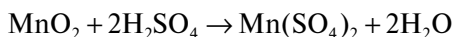


При нагревании MnO_2 восстанавливается до Mn_2O_3 , а затем переходит в Mn_3O_4 .

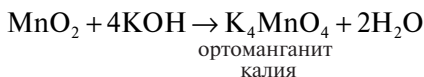
Оксид марганца (IV) окисляется более сильными окислителями, например диоксидом свинца PbO_2 (качественная реакция на ион Mn^{7+} — появление красно-фиолетовой окраски MnO_4^-):



Амфотерность MnO_2 проявляется слабо, с концентрированной серной кислотой он дает крайне неустойчивую соль $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$:



В щелочных растворах MnO_2 окисляется до мета- и ортоманганитов:



В водных растворах ионы d-элементов средних степеней окисления существуют в виде простых катионов Э^{Z+} , гидроксокатионов (например VO^+), аквакатионов ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), оксоанионов (CrO_4^{2-}) и гидроксоанионов ($[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$).

7.3. Соединения низших степеней окисления *d*-элементов

В соединениях низших степеней окисления большинство металлов проявляют степень окисления +2; Cu, Ag, Au, Hg — степень окисления +1. Для соединений таких степеней окисления характерна химическая связь с большой степенью ионности, их галогениды солеобразны, образуют кристаллы ионного типа, оксиды имеют основной характер, проявляют восстановительные свойства, образуют многочисленные комплексные соединения, соединения внедрения, интерметаллические соединения (табл. 7.3).

Устойчивость соединений низшей степени окисления увеличивается по периоду, кроме соединений Cu^+ и Au^+ . Для меди устойчивой степенью окисления является +2, для золота — +3.

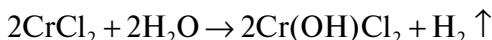
Так, соединения одновалентной меди легко диспропорционируют в растворе:



Соединения хрома (II) легко окисляются в водных растворах кислородом воздуха:

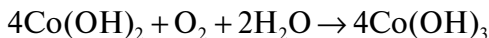
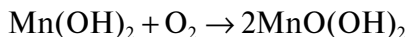


или медленно разлагают воду:



Оксид хрома (II) представляет собой пирофорный черный порошок, который на воздухе при температуре выше 100 °С превращается в оксид хрома (III).

Гидроксиды двухвалентных марганца, железа, кобальта мало-растворимы в воде, неустойчивы на воздухе, легко окисляются, например:



Гидроксид никеля (II) на воздухе устойчив, его можно окислить более сильными окислителями, например галогенами:

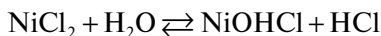


Таблица 7.3

Соединения низших степеней окисления *d*-элементов 4-го периода

Соединения	Ti ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ⁺
Оксид	(TiO)	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO	Cu ₂ O
Гидроксид	(Ti(OH) ₂)	V(OH) ₂	Cr(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Fe(OH) ₂	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂	CuOH
Состояние иона в растворе	(Ti ²⁺)	V ²⁺ [V(H ₂ O) ₆] ²⁺	Cr ²⁺ [Cr(H ₂ O) ₄] ²⁺	Mn ²⁺ [Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	Fe ²⁺ [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	Co ²⁺ [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	Ni ²⁺ [Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	Cu ⁺
Растворимая соль	—	VSO ₄ [V(H ₂ O) ₆](SO ₄)	CrSO ₄ CrCl ₂ ·4H ₂ O	MnSO ₄ MnCl ₂ Mn(NO ₃) ₂	FeSO ₄ FeCl ₂ Fe(NO ₃) ₂	CoSO ₄ CoCl ₂ Co(NO ₃) ₂	NiSO ₄ NiCl ₂ Ni(NO ₃) ₂	Cu ₂ SO ₄ CuCl CuNO ₃
Галогенид	TiF ₂ TiCl ₂ TiBr ₂ TiI ₂	VF ₂ VCl ₂ VBr ₂ VI ₂	CrF ₂ CrCl ₂ CrBr ₂ CrI ₂	MnF ₂ MnCl ₂ MnBr ₂ MnI ₂	FeF ₂ FeCl ₂ FeBr ₂ FeI ₂	CoF ₂ CoCl ₂ CoBr ₂ CoI ₂	NiF ₂ NiCl ₂ NiBr ₂ NiI ₂	CuF CuCl CuBr CuI

Галогениды солеобразны, в водных растворах подвергаются гидролизу по катиону:



Многочисленные соли образуют *d*-элементы низших степеней окисления с минеральными кислотами: CrSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, CuNO_3 , $\text{Fe}(\text{CN})_2$ и др., а также многочисленные комплексные соединения.

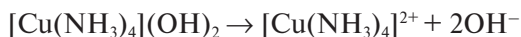
С элементами небольшой электроотрицательности (B, C, Si, N) *d*-элементы образуют соединения внедрения, обладающие повышенной твердостью и тугоплавкостью — нитриды, силициды, бориды и др., например: CrN , Fe_2N , VSi_2 , VB_2 , VB .

7.4. Комплексные соединения *d*-элементов

Комплексные соединения (КС) *d*-элементов — соединения сложного состава, в которых выделяют внутреннюю и внешнюю сферы. Например, в комплексном соединении $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ два иона Cl^- находятся во внешней сфере; внутреннюю сферу (комплекс) составляют центральный атом Zn — *комплексообразователь* — и непосредственно связанные с ним молекулы NH_3 , называемые *лигандами*.

Внешнесферные ионы Cl^- находятся на большем удалении от комплексообразователя, чем внутрисферные молекулы NH_3 , иными словами, расстояние Zn—Cl больше, чем длина химической связи Zn—N. Более того, химическая связь комплексного катиона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и хлорид-ионов Cl^- имеет ионный характер, в то время как молекулы аммиака NH_3 , входящие во внутреннюю сферу, образуют с комплексообразователем Zn(II) ковалентные связи — две по обменному и две по донорно-акцепторному механизму (донором неподеленных пар электронов являются атомы N в молекуле NH_3). Обычно комплексообразователь является акцептором, а лиганд — донором.

При растворении в воде КС необратимо диссоциируют на ионы:



Дальнейшая диссоциация комплексного иона происходит в очень незначительной степени.

Характерная особенность КС: количество связей, образуемых комплексообразователем, больше его степени окисления. Количе-

ство лигандов, координирующееся вокруг комплексообразователя, определяет КЧ комплекса.

Лиганды могут быть связаны с центральным атомом посредством одной или нескольких связей. Простые лиганды — H_2O , NH_3 , CN^- , Cl^- и др. — связываются с комплексообразователем посредством одной связи и называются *монодентатными*. Термин *монодентатный* буквально означает «однозубый» (от лат. *dentalus* — зубы имеющий).

Молекула этан-1,2-диамина (этилендиамина) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$, обозначаемая обычно (en), является *бидентатным* лигандом, так как связана с комплексообразователем посредством двух атомов N. Комплексный ион диэтилендиамминмеди (II) записывают как $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, КЧ комплекса 4, так как каждая молекула этилендиамина образует с ионом меди по две связи. Этот комплекс имеет циклическую структуру и называется хелатным (от англ. *chelate* — клешня).

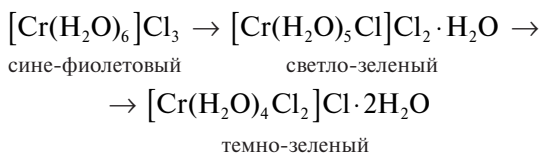
Комплексные ионы могут быть электрически нейтральными, положительно или отрицательно заряженными. Например, нейтральный комплекс — тетракарбонилникель $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]^0$; анионный комплекс — гексацианоферрат (II) $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$; катионный комплекс — гексааквахром (III) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

В анионных комплексах для обозначения центрального атома используется латинское название металла, а в катионных комплексах — русское.

Пространственное строение комплекса зависит от КЧ комплексообразователя: при КЧ = 2 комплекс имеет линейную структуру; при КЧ = 4 — тетраэдрическую, иногда плоскочетырёхугольную; при КЧ = 6 — октаэдрическую; нечетные значения КЧ определяют чаще всего пирамидальные или бипирамидальные структуры.

Для КС, как и для органических веществ, характерна *изомерия*.

Ионизационная изомерия связана с различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами КС, сопровождается изменением свойств, например окраски при нагревании:

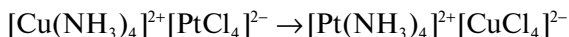


Геометрическая изомерия (цис-, трансизомерия) связана с различным распределением частиц в пространстве относительно

но центрального атома, проявляется в комплексах с различными лигандами и разными координационными числами: КЧ = 4 — плоскочетырёхугольная, КЧ = 6 — октаэдрическая форма.

Структуры цис- и трансизомеров тетрагидроксидхромата (III) — аниона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$, имеющих октаэдрическую форму, различаются расположением лигандов NH_3 и Cl^- в плоскости относительно комплексообразователя $\text{Cr}(\text{III})$ (рис. 7.1). Изомеры различаются по свойствам, например, нейтральный плоскочетырёхугольный комплекс дихлордихлоридплатины (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ существует в двух геометрических формах, различающихся окраской: цисизомер (соль Пейроне) — интенсивно-жёлтый, трансизомер (основание Рейзе) — светло-жёлтый.

Координационная изомерия проявляется в соединениях, в которых и катион, и анион являются комплексами, и представляет собой взаимный обмен лигандами:



Оптическая изомерия возможна в комплексах с органическими лигандами, она проявляется во вращении кристаллом плоскости поляризации в разных направлениях.

Комплексы d-элементов, как правило, окрашены. Окраска вещества определяется длинами волн отраженного от него света. Например, гидратированный ион титана (III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет пурпурную окраску, которая объясняется тем, что он поглощает синюю, зелёную, жёлтую и оранжевую части видимой области спектра и практически не поглощает фиолетовую и красную. Поглощение света комплексными ионами d-элементов обусловлено наличием неспаренных d-электронов в этих ионах, которые, поглощая энергию, переходят с основных энергетических уровней на возбуждённые. Разность энергий между основным и возбуждённым состоянием зависит от природы лигандов и структуры комплекса.

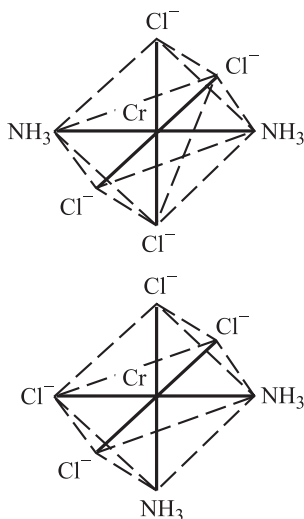


Рис. 7.1. Геометрическая изомерия комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$

Для объяснения структуры комплекса используют метод валентных связей (см. разд. 2.6). Координационное число определяется типом гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя: sp -гибридизация определяет линейную структуру комплекса $[\text{MeL}_2]$; sp^2 — тригональную $[\text{MeL}_3]$; sp^3 — тетраэдрическую $[\text{MeL}_4]$; dsp^2 — плоскоквадратную $[\text{MeL}_4]$; sp^3d — тригонально-бипирамидальную $[\text{MeL}_5]$; sp^3d^2 — октаэдрическую $[\text{MeL}_6]$, где Me — d-металл, L — лиганд.

Рассмотрим такой комплекс, как дихлорид тетраамминцинка (II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, внутреннюю сферу которого составляет комплексный ион — тетраамминцинк (II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ионы Cl^- образуют внешнюю сферу КС. Комплексообразователем является Zn^{2+} , лигандами — молекулы аммиака NH_3 , КЧ комплекса 4.

Электронная формула иона Zn^{2+} — $[\text{Ar}]3d^{10}4s^04p^0$, каждая молекула NH_3 имеет неподеленную электронную пару $2s^2$ у атома N $[\text{He}]2s^22p^3$, которую передает на свободную орбиталь иона Zn^{2+} . Связь лигандов с комплексообразователем осуществляется по донорно-акцепторному механизму. Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали иона Zn^{2+} образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра (рис. 7.2).

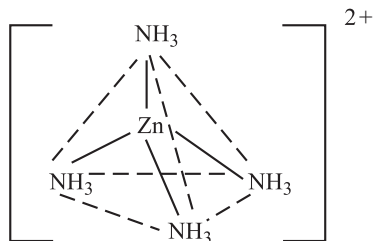


Рис. 7.2. Тетраэдрическая структура иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Поскольку в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нет неспаренных электронов, он проявляет *диамагнитные* свойства.

Если в гибридизации участвуют атомные орбитали внешнего d -подуровня, комплекс называется *внешнеорбитальным*. Такой комплекс, например октаэдрический комплекс $\text{Ni(II)} [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, отвечает типу гибридизации sp^3d^2 . Комплексы, в образовании которых участвуют атомные орбитали предвнешнего d -подуровня, называются *внутриорбитальными*, они соответствуют типу гибридизации d^2sp^3 или dsp^2 . Тип гибридизации dsp^2 и плоскоквадратную форму имеет устойчивый диамагнитный комплекс тетратионикколат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, КЧ = 4 (рис. 7.3).

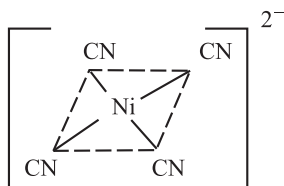


Рис. 7.3. Плоскоквадратная структура комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

7.5. Общие свойства *f*-элементов и их соединений

К *f*-элементам относятся *лантаниды* (общее обозначение Ln) и *актиниды* (общее обозначение An), в атомах которых заполняются соответственно 4*f*- и 5*f*-подуровни.

Лантаниды вместе со Sc, Y и La называют *редкоземельными элементами* (РЗЭ). Электронная структура La и Ln приведена в табл. 7.4. Все Ln, у которых 4*f*-подуровень заполняется непарными электронами 4*f*^{1–7}, объединяются в *подсемейство церия* (₅₈Se — ₆₄Gd), остальные семь Ln, у которых 4*f*-подуровень заполняется спаренными электронами 4*f*^{8–14}, объединяются в *подсемейство тербия* (₆₅Tb — ₇₁Lu).

Из актиноидов в природе встречаются только уран ₉₂U и торий ₉₀Th, в малых количествах присутствуют изотопы протактиния ₉₁Pa, являющиеся продуктами распада урана. Остальные An были получены путем ядерных реакций. Все An радиоактивны: чем тяжелее ядро атома, тем быстрее происходит спонтанное деление ядра. Так, если период полураспада ₉₂²³⁸U примерно 10¹⁶ лет, калифорния ₉₈²⁴⁸Cf — ~ 1 год, то у ноবেлия ₁₀₂²⁵⁶No он составляет всего 35 с.

Хотя количество электронов на подуровне 4*f* у разных лантанидов различное, у большинства из них одна и та же степень окисления +3, за исключением церия, для соединений которого характерны две степени окисления: +3 и +4, и других Ln (Eu, Sm, Tm, Yb) со степенью окисления +2. У актиноидов наблюдается большое разнообразие степеней окисления — от +2 до +7, что делает их похожими на *d*-элементы. Так, свойства урана во многом схожи со свойствами вольфрама.

Физико-химические свойства лантанидов. Общее содержание Ln в земной коре составляет 4 · 10⁻³ %. Основная трудность их получения заключается в том, что они «рассеяны», т. е. не встречаются в значительном количестве, а сопутствуют другим элементам в различных горных породах. Основными источниками получения Ln являются фосфаты (например монацит LnPO₄), фторокарбонаты (например бастнезит LnF(CO₃)) и сложные оксиды, например лопарит (Na, Ca, Ln)₂(Ti, Nb, Ta)₂O₆, в формулах которых Ln означает «лантаниды».

Металлургия Ln сводится к многочисленным операциям обогащения природных руд и отделению их от пустой породы. Сам процесс выделения металлов в свободном виде и отделении их друг от друга тоже затруднен, так как химические свойства их очень близ-

ки. Поэтому чаще всего получают так называемый мишметалл, содержащий разные Ln. Процесс осуществляется электролизом их галогенидов в расплавленном состоянии или вытеснением металлическими Ca и K из соединений. Дальнейшее разделение также представляет значительные трудности. Легче всего отделяется Ce, дающий устойчивые соединения со степенью окисления +4 после обработки в окислительной среде (см. табл. 7.4).

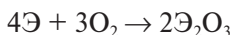
Таблица 7.4

Электронная структура и основные свойства лантана и лантанидов

Металл	Электронная конфигурация атома	Плотность ρ , кг/м ³	Температура T, К		Радиус, нм		Энергия ионизации I_1 , эВ	Стандартный электродный потенциал ϕ^0 , В
			плавления $T_{пл}$	кипения $T_{кип}$	атома	иона Θ^{+3}		
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	6150	921	3457	0,1877	0,104	5,58	–2,52
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	6770	799	3426	0,1825	0,100	5,47	–2,48
Pr	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	6770	932	3512	0,1828	0,100	5,42	–2,46
Nd	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	7010	1021	3068	0,1821	0,099	5,49	–2,43
Pm	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	7220	1168	2727	0,1820	0,098	5,55	–2,42
Sm	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	7540	1077	1791	0,1802	0,097	5,63	–2,41
Eu	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	5240	822	1597	0,2042	0,096	5,67	–2,407
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	7890	1312	3266	0,1802	0,094	6,16	–2,40
Tb	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	8250	1356	3123	0,1782	0,092	5,85	–2,39
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	8560	1412	2562	0,1773	0,091	5,93	–2,35
Ho	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	8780	1474	2695	0,1776	0,089	6,02	–2,32
Er	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	9060	1529	2863	0,1757	0,087	6,10	–2,30
Tm	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	9320	1545	1947	0,1746	0,086	6,18	–2,28
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	6950	824	1193	0,1940	0,085	6,25	–2,27
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	9850	1663	3395	0,1734	0,084	6,15	–2,255

Лантаниды — весьма активные металлы, их электродные потенциалы близки к значениям потенциалов щелочных и щелочноземельных металлов. Они активно взаимодействуют с элементарными окислителями как сильные восстановители, образуют многочисленные соединения — оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$, галогениды ЭHal_3 ($\text{Hal}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$, нитриды ЭN и соли кислородсодержащих кислот, соответствующие степени окисления Ln(III) .

Оксиды лантанидов получают непосредственно при взаимодействии с кислородом O_2 и особенно при интенсивном нагревании. Общая схема реакции:



Церий окисляется активно до CeO_2 . Оксиды — прочные соединения, в воде и щелочных растворах плохо растворяются, тугоплавкие. При хранении на воздухе поглощают углекислый газ и водяные пары с образованием оксо- и гидрокарбонатов переменного состава. Исключение составляет оксид лантана, который активно взаимодействует с водой с выделением теплоты. Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ хорошо растворяются в кислотах, с растворами щелочей не реагируют, что подтверждает их основной характер.

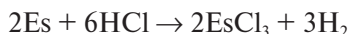
Гидроксиды — аморфные осадки, труднорастворимые в воде. Обладают основным характером и, растворяясь в кислотах, образуют соли. Для Ln характерны двойные соли типа $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Э}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Различия в растворимости двойных сульфатов используют для разделения Ln . Некоторые Ln пассивируются гидроксидными пленками, но незначительно.

При взаимодействии Ln с кислотами выделяется водород H_2 , но с плавиковой и фосфорной кислотами реакция почти не идет, так как на поверхности металла образуется пленка нерастворимых солей — фторидов и фосфатов.

Способность к комплексообразованию у Ln мало выражена.

Лантаниды оказывают токсическое действие на организм человека, вызывая замедление свертываемости крови, хронические заболевания верхних дыхательных путей — фарингит и ринит.

Физико-химические свойства актинидов. Актиниды химически очень активны, взаимодействуют с H_2 , галогенами, O_2 , N_2 , S и другими неметаллами. Они активно реагируют с водой, неокисляющими кислотами с выделением H_2 , например, эйнштейний Es вступает в реакцию



В окисляющих кислотах образуются соединения с устойчивыми степенями окисления, например уран U(VI):



В щелочах An не растворяются.

Электронные структуры и некоторые свойства An приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5

**Электронная конфигурация атома и основные свойства
актиния и актиноидов**

Металл	Электронная конфигурация атома	Плотность ρ , кг/м ³	Температура плавления $T_{\text{пл}}$, К	Радиус, нм		Стандартный электродный потенциал ϕ^0 , В	Степень окисления
				атома	иона U^{+3}		
Ac	[Rn]6d ¹ 7s ²	10100	1050	0,188	0,107	−2,60	+3
Th	[Rn]5f ⁰ 6d ² 7s ²	11700	1750	0,180	0,105	−1,90	+3, +4
Pa	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²	—	—	0,163	0,103	—	+3, +4, +5
U	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	19000	1134	0,156	0,101	−1,78	+3...+6
Np	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	20400	637	0,155	0,099	−1,82	+3...+7
Pu	[Rn]5f ⁶ 6d ⁰ 7s ²	19800	640	0,160	0,097	−2,03	+3...+7
Am	[Rn]5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²	13700	1180	0,174	0,096	−2,317	+2...+7
Cm	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	19300	1340	0,175	0,095	−2,69	+3...+6
Bk	[Rn]5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	14800	986	—	0,094	−2,40	+3, +4
Cf	[Rn]5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²	15000	900	0,169	0,096	—	+2, +3, +4
Es	[Rn]5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²	8800	860	—	0,095	—	+2, +3
Fm	[Rn]5f ¹² 6d ⁰ 7s ²	—	—	—	0,094	—	+2, +3
Md	[Rn]5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²	—	—	—	0,093	—	+2, +3
No	[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	—	—	—	0,093	—	+2, +3
Lr	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	—	—	—	0,092	—	+3

Химия An сложна вследствие многообразия степеней окисления и радиоактивных излучений, сопровождающих химические превращения. Например, препараты америция Am не только светятся в темноте, но и разлагают воду на радикалы H^{\cdot} и OH^{\cdot} , которые мгновенно вступают в химическое взаимодействие.

Химия водных растворов An имеет особое значение в связи с переработкой ядерного топлива и разделения актинидов. В водных растворах An образуют катионы Э^{3+} , Э^{4+} , ЭO_2^+ , ЭO_2^{2+} . Например, U существует в виде устойчивого уранил-иона UO_2^{2+} .

Оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ тугоплавки, малорастворимы в воде, проявляют основные свойства. В водных растворах солей образуются аквакатионы типа $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. Оксиды типа ЭO_2 , соответствующие степени окисления +4, нерастворимы в воде, достаточно устойчивы по отношению к разбавленным кислотам и расплавленным щелочам, проявляют восстановительную способность. Оксиды высших степеней окисления An, в отличие от *d*-элементов, проявляют основные свойства.

Применение *f*-элементов в технике ограничено вследствие их дефицитности, вызванной трудностью получения в свободном виде. Большое сродство *f*-элементов к кислороду и другим элементарным окислителям (S, N_2 , P) делает их очень перспективными раскислителями в металлургии, однако ввиду высокой стоимости их применяют в исключительных случаях. Например, легирование электродной проволоки мишметаллом позволяет вести сварку меди и ее сплавов на воздухе без всякой защиты.

Церий входит как компонент в сплавы на основе Mg и Ti. Самостоятельно он применяется в зажигательных устройствах, так как при незначительном нагреве или механической деформации воспламеняется и дает искру. Металлический церий покрывают слоем алюминия для предохранения от быстрого коррозионного разрушения.

Оксиды *f*-элементов используют для получения специальных стекол с большим углом преломления, так называемой широкоугольной оптики, в производстве кинескопов и лазеров. Многие сложные оксиды лантанидов с оксидами *s*- и *d*-элементов обладают сверхпроводимостью, некоторые оксиды *f*-элементов используют в качестве катализаторов в органическом синтезе. Фториды лантана, церия и неодима используют как компоненты в производстве стекловолокна.

В ядерной энергетике применяются U, Pu, Th и Np. Радиоактивные изотопы европия ^{63}Eu и тулия ^{69}Tm применяют для γ -дефекто-

скопии металлов. Интенсивность радиоактивного воздействия на человека возрастает с увеличением порядкового номера элемента. Соединения урана, тория и плутония ядовиты. Поэтому работа с актинидами проводится в специальных перчатках, в изолированных боксах, защищающих от излучения.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Какие степени окисления возможны и характерны для Fe, Co, Ni? Как можно показать, что оксиды и гидроксиды элементов Co(II) и Ni(II) имеют только основной характер? Одинакова ли устойчивость степени окисления +2 для Fe, Co, Ni? Покажите это на примере свойств их гидроксидов.

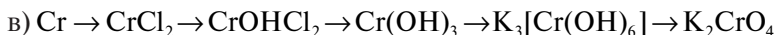
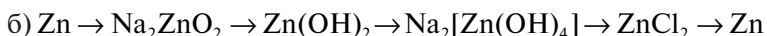
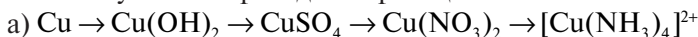
2. Если в сточных водах присутствуют ионы кадмия, никеля, ртути, какие способы можно использовать для очистки воды? Напишите возможные уравнения реакций.

3. Объясните закономерности изменения в ряду $\text{Mn}-\text{MnO}-\text{Mn}_2\text{O}_7$ таких свойств, как термическая устойчивость, кислотно-основные свойства, окислительно-восстановительные свойства.

4. Сопоставьте в рядах $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$ и $\text{Fe}-\text{Ru}-\text{Os}$ изменения:

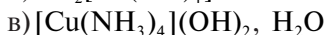
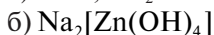
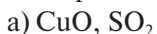
- а) атомных радиусов;
- б) первых потенциалов ионизации;
- в) устойчивости соединений высших степеней окисления.

5. Напишите уравнения реакций следующих превращений, для каждого превращения используйте минимальное количество стадий. Укажите условия проведения реакций:



6. При обработке 100 г образца латуни (сплав меди и цинка) избытком HCl при нагревании выделился газ, которым полностью восстановили оксид железа (III). При этом масса оксида уменьшилась на 9,6 г. Найдите массовые доли металлов в смеси.

7. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если образовались следующие соединения:



Напишите уравнения реакций.

8. Рассчитайте массы перманганата калия и пероксида водорода, необходимые для получения 2,24 дм³ кислорода O₂ при проведении реакции в кислотной среде (н. у.).

9. Какими кислотно-основными свойствами обладают оксид и гидроксид лантана и как эти свойства изменяются в ряду от Се до Yb? Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие ответ. Соединения каких элементов по своим свойствам они напоминают?

10. Перманганат калия иногда используется для очистки загрязненных вод, но он не является экологически чистым окислителем, так как в результате реакции образуются вредные для человека и природы соединения Mn. Окислительные свойства KMnO₄ существенно зависят от среды раствора. Составив молекулярные уравнения следующих реакций:



проиллюстрируйте данное свойство.

Глава 8. СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ 13 И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

8.1. Общие свойства *p*-элементов

В группах 13–18 (III–VIIIA) Периодической системы находятся *p*-элементы, большинство из которых относится к неметаллам. Из 30 *p*-элементов металлические свойства сохраняются только у 10. К металлам относятся Al, Ga, In, Tl (группа 13), Ge, Sn, Pb (группа 14), Sb, Bi (группа 15). В группе 16 расположен радиоактивный полоний Po, самый долгоживущий изотоп которого ²⁰⁹₈₄Po имеет период полураспада 102 года; у ²¹⁰₈₄Po период полураспада 138,4 дня. Электронная структура внешнего уровня *p*-элементов *ns*²*np*^{1–6}, при заполненном *s*-подуровне заполняется *p*-подуровень. В образовании химических связей участвуют *s*- и *p*-электроны, поэтому элементы в своих соединениях проявляют переменные степени окисления.

Особенностью *p*-элементов является резкое изменение в свойствах элементов как по периоду, так и по группе: по периоду металлический характер свойств резко ослабевает, а по группе — усиливается, что в наибольшей степени проявляется в группе 13.

В группе 13 Периодической системы расположены B, Al, Ga, In, Tl. Электронная структура внешнего энергетического уровня

их атомов одинакова (ns^2np^1), но структура предвнешнего уровня разная: у бора В на этом уровне находятся два электрона, у Al — восемь, у остальных — по 18 электронов, что определяет резкое изменение свойств по группе. Так, В — неметалл, его оксид относится к кислотообразующим; у Al сохраняются в значительной мере неметаллические свойства, проявляющиеся в амфотерном характере его оксида и гидроксида. В подгруппе Ga—In—Tl усиливаются металлические свойства, кислотный характер соединений ослабевает: оксиды и гидроксиды Tl проявляют только основные свойства, гидроксид TlOH хорошо растворим в воде, является сильным основанием.

8.2. Свойства бора и его соединений

Бор является единственным неметаллом в группе 13 Периодической системы, его электронная формула $1s^2 2s^2 2p^1$, наиболее характерная степень окисления +3, что соответствует sp^2 -гибридизации. Наличие одной незанятой АО позволяет атому В выступать в роли акцептора, принимая электронную пару, что сопровождается sp^3 -гибридизацией и изменением геометрии его окружения, которая из плоской становится тетраэдрической.

Природный бор состоит из двух изотопов (% , мас.): $^{10}_5\text{B}$ (18,83) и $^{11}_5\text{B}$ (81,17). Содержание В в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-3}$ % (мас.), основные минералы — H_3BO_3 (сассолин) и соли полиборных кислот: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — бора; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — кернит и др.

Кристаллический В имеет несколько модификаций, в которых атомы бора объединены в группировки B_{12} , имеющие форму икосаэдров (рис. 8.1, а) — двадцатигранников, которые разли-

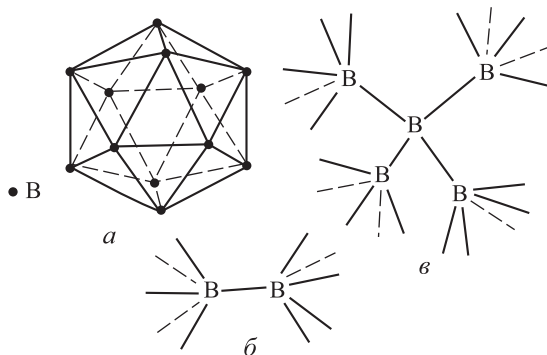


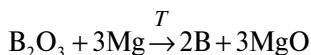
Рис. 8.1. Структура кристаллического бора

чаются способами пространственной ориентации и соединения (рис. 8.1, б, в).

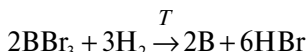
Большая энергия связей В—В (286 кДж/моль) между икосаэдрами определяет высокую температуру плавления ($T_{\text{пл}} \sim 2300^\circ\text{C}$), твердость и химическую инертность кристаллического бора. Бор — плохой проводник теплоты, диамагнитный, обладает полупроводниковыми свойствами.

Аморфный В получают различными методами:

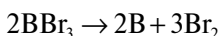
- металлотермическим, восстанавливая оксид бора активными металлами:



- пирометаллургическим, используя в качестве восстановителя водород:



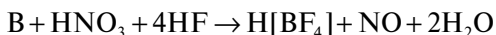
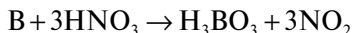
- разложением галогенидов в вакууме, что дает особо чистый бор:



Аморфный В получают в виде коричневого порошка, он более активен, чем кристаллический В.

Химические свойства. При обычных условиях В реагирует только с F_2 ($2\text{B} + 3\text{F}_2 \rightarrow 2\text{BF}_3$), при нагревании выше 400°C — с остальными галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2), выше 700°C — с O_2 , S, P; выше 1000°C — с Si, N; при $T = 2000^\circ\text{C}$ — с углеродом С. Кроме того, бор реагирует с металлами при нагревании, образуя бориды.

На В не действуют кипящие соляная HCl и плавиковая HF кислоты, при нагревании он медленно окисляется концентрированной HNO_3 и значительно легче — смесью азотной и плавиковой кислот:



Тетрафтороборная кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ устойчива только в водном растворе, ее соли — тетрафторобораты — достаточно устойчивы, выдерживают довольно сильное нагревание (например, $\text{K}[\text{BF}_4]$ плавится без разложения при $T_{\text{пл}} = 530^\circ\text{C}$). Большинство солей тетрафтороборной кислоты хорошо растворимы в воде, водные растворы имеют слабо щелочную реакцию в результате гидролиза.

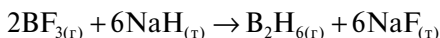
Аморфный В растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием метаборатов и H_2 :



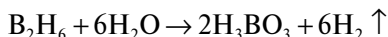
Водородные соединения бора — гидриды (бороводороды или бораны) — неустойчивые молекулярные соединения с неприятным запахом, очень ядовитые, хорошо растворимые в органических растворителях. Бороводороды можно подразделить на две группы: B_nH_{n+4} (диборан B_2H_6) и B_nH_{n+6} (B_4H_{10}).

Моноборан BH_3 неустойчив, координационно ненасыщен, легко присоединяет молекулы или ионы с неподеленными электронными парами, например молекулы аммиака, образуя прочное соединение $B[H_3NH_3]$.

Диборан B_2H_6 получают восстановлением соединений бора гидридом натрия при нагревании:

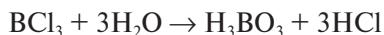


Диборан B_2H_6 является энергичным восстановителем, воспламеняется на воздухе, энергично взаимодействует с водой с вытеснением H_2 :

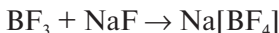


Диборан B_2H_6 со щелочными металлами образует солеобразные комплексы типа $Me[BF_4]$, в которых степень окисления водорода —1. Эти соединения — сильные восстановители.

Галогениды бора $BHal_3$ можно получить прямым синтезом, строение молекулы соответствует плоскому треугольнику с атомом В в центре, связи в молекулах ковалентные. Устойчивость в ряду $BF_3 - BCl_3 - BBr_3 - BI_3$ понижается, кислотный характер галогенидов проявляется при гидролизе:



Галогениды легко образуют комплексы, в которых атом В является комплексообразователем:



Оксид бора B_2O_3 — кислотообразующий оксид, хорошо растворим в воде, образует полиборные кислоты $B_2O_3 \cdot nH_2O$. Наиболее устойчивы метаборная HBO_2 , ортоборная H_3BO_3 и тетраборная $H_2B_4O_7$ кислоты.

Полиборные кислоты относятся к слабым кислотам. Соли борных кислот и щелочных металлов растворимы в воде, легко гидролизуются, их растворы имеют щелочную реакцию. Бораты легкоплавки, используются при сварке и пайке в качестве флюсов для очистки поверхности металла от оксидных пленок:



Метабораты $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ и NaBO_2 образуют легкоплавкие эвтектики, переходящие в шлак.

С азотом бор соединяется только при температуре свыше 1200°C , образуя *нитрид бора*. Это белый легкий (плотность $\rho = 2300 \text{ кг/м}^3$) тугоплавкий порошок (белый графит), обладающий полупроводниковыми свойствами. По пластическим свойствам он напоминает графит. Имеет, как и графит, гексагональную слоистую решетку.

При $T > 1350^\circ\text{C}$ и $p > 6 \text{ ГПа}$ графитоподобная структура нитрида бора переходит в алмазоподобную, при этом резко изменяются свойства вещества. Алмазоподобная модификация BN (боразон, эльбор) обладает практически одинаковой с алмазом плотностью и твердостью, но значительно большей термостойкостью (на воздухе выдерживает нагревание до 2000°C , тогда как алмаз сгорает при 900°C), химически более инертен, чем белый графит.

Карбид бора B_4C , образующийся при прокаливании смеси бора и графита при $T = 2000^\circ\text{C}$, представляет собой тугоплавкое, твердое (уступает алмазу и боразону) инертное вещество.

С металлами бор образует химические соединения — *бориды*. Бориды *s*-металлов — стехиометрические соединения, солеобразные, имеющие ионную решетку (например борид магния Mg_3B_2). Бориды *d*-металлов — нестехиометрические металлоподобные соединения, обладающие электронным типом проводимости, высокой твердостью, тугоплавкостью, инертностью, например, хром с бором образует несколько боридов: Cr_4B , Cr_2B , CrB , Cr_5B_3 .

Применение бора. Бор и его соединения широко применяются в разных областях современной техники — в электронике, металлургии, ядерной энергетике. Изотоп бора ^{10}B имеет большое сечение захвата нейтронов, его используют в регулирующих устройствах в атомных реакторах. Оксид бора B_2O_3 является компонентом в эмалях, глазурах и специальных стеклах (боросиликатные стекла). В микроэлектронике бор и его соединения с элементами группы 15 (P и As) используются как высокотемпературные полупроводники. В металлургии бор используется как легирующий компонент в сплавах, повышающий их жаростойкость и износостойчивость. Белый графит применяется при обработке металлов как высокотемпературная смазка, боразон — в буровых работах. На основе карбида бора готовят абразивные шлифовальные порошки.

Бор оказывает большое влияние на развитие растений: его недостаток в почвах замедляет рост растений, а избыток вызывает заболевания. Бор вводят в небольших количествах в удобрения. Ортоборная кислота слаботоксична для человека, не имеет противоядий и медленно выводится из организма, ее использование в качестве антисептического средства для детей и кормящих матерей запрещено с 1987 г.

При работе с соединениями бора необходимо соблюдать правила техники безопасности. Бораны являются нервно-паралитическими ядами, газообразные галогениды бора при попадании в организм человека поражают легкие и слизистые оболочки глаз, носа и рта. Смертельная доза при отравлении тетраборатом натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и борной кислотой H_3BO_3 для взрослого человека составляет 15...20 г.

Для некоторых соединений бора ПДК в воздухе рабочей зоны составляют, мг/м^3 : BN — 6,0; B_2O_3 — 5,0; BF_3 — 1,0; B_2H_6 — 0,1.

8.3. Металлы группы 13

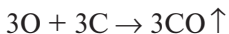
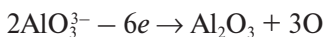
В группе 13 Периодической системы к металлам относятся химически активные элементы Al , Ga , In , Tl , которые в природе встречаются только в виде соединений. Наиболее распространен Al , содержание которого в земной коре составляет 8,8 % (мас.); остальные металлы встречаются в малых количествах, %: Ga — $1,5 \cdot 10^{-3}$, In — $1 \cdot 10^{-5}$ и Tl — $3 \cdot 10^{-4}$.

Алюминий входит в состав самых распространенных в земной коре минералов — алюмосиликатов. К ним относятся полевые шпаты: натриевый (альбит) $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, кальциевый (анортит) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, калиевый (ортоклаз) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; слюды $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. Промышленными рудами для получения Al являются бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Они содержат примеси — соединения Fe и Si . Тщательно очищенный и обезвоженный Al_2O_3 — глинозем — подвергают электролизу в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ при температуре 1000 °С. В расплаве Al_2O_3 диссоциирует на ионы:



На катоде (графитовый под печи) выделяется алюминий, на аноде разряжаются анионы AlO_3^{3-} с образованием атомарного кис-

лорода, который окисляет графитовые аноды, в виду чего требуется их частая замена:



Очистка алюминия проводится продувкой хлором или вакуумным переплавом.

К «рассеянными» металлам относят Ga, In, Tl, которые почти не образуют собственных минералов. Их получают главным образом из отходов при переработке полиметаллических руд цветных металлов. Галлий часто сопутствует соединениям алюминия. Окончательный процесс их получения сводится к электролизу водных растворов.

Физико-химические свойства. Электронная формула основного состояния атомов ns^2np^1 характеризуется наличием одного неспаренного электрона, в возбужденном состоянии — ns^1np^2 , что определяет возможность sp^2 -гибридизации и образование трех ковалентных связей, расположенных в одной плоскости. Такие структуры неустойчивы и приводят к образованию димеров типа $\text{Э}_2\text{X}_6$, которые особенно характерны для некоторых галогенидов, например, бромид алюминия AlBr_3 существует в виде Al_2Br_6 не только в пара́х, но и в твердом состоянии, образуя молекулярную решетку.

Наличие свободной p -орбитали определяет возможность sp^3 -гибридизации и образование тетраэдрических комплексов по донорно-акцепторному механизму с КЧ = 4, например $[\text{AlH}_4]^-$. Возможны и более сложные типы гибридизации с участием свободных d -орбиталей и бóльшим значением КЧ, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{3+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$.

Атомные радиусы, энергии ионизации, электроотрицательности в группе изменяются немонотонно (табл. 8.1). Увеличение энергии ионизации при переходе от In к Tl является результатом d - и f -сжатия атомов и определяет повышение устойчивости низшей степени окисления у Tl^+ , которая для него более характерна.

В свободном состоянии Al, Ga, In, Tl — мягкие металлы серебристо-белого цвета. Металлический Al по электропроводности занимает четвертое место после Ag, Au и Cu.

На воздухе Al покрывается тончайшей пленкой ($\sim 10^{-5}$ мм) оксида Al_2O_3 , которая защищает его от дальнейшего окисления; Ga и In на воздухе устойчивы, а Tl во влажном воздухе быстро окисляется.

Таблица 8.1

Физико-химические свойства атомов и простых веществ элементов группы 13

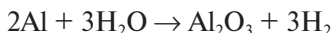
Свойства	Al	Ga	In	Tl
Радиус атома r_a , нм	0,143	0,122	0,163	0,170
Плотность ρ , кг/м ³	2730	5908	7286	11870
Кристаллическая структура	ГЦК	Орторомбическая	Тетрагональная	ГПУ, ГЦК
Температура T , °C: плавления $T_{пл}$ кипения $T_{кип}$	660 2450	29,8 2237	156,4 2109	304,5 1457
Электроотрицательность χ	1,61	1,81	1,78	2,04
Первая энергия ионизации I_1 , эВ	5,97	5,79	5,58	5,89
Стандартный электродный потенциал ϕ^0 , В	-1,67	-0,52	-0,34	+0,71

Кристаллизуется Ga в нехарактерной для металлов решетке, в узлах которой находятся молекулы Ga_2 , что определяет необычные его свойства: очень низкую температуру плавления металла (29,8 °C), меньшую плотность кристаллов по сравнению с расплавом, большую склонность к переохлаждению. В жидком состоянии Ga существует в очень широком диапазоне температуры (более 2200 °C). В парах Ga одноатомный.

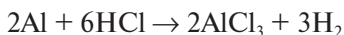
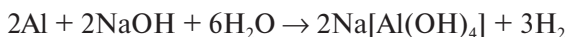
Химические свойства металлов. Все металлы химически активны, причем химическая активность вниз по группе снижается, что подтверждается значениями стандартных электродных потенциалов (см. табл. 8.1). В соединениях металлы проявляют разные степени окисления: +3, +1. Устойчивость высшей степени окисления +3 вниз по группе снижается, а устойчивость низшей степени окисления +1 увеличивается. Для Al наиболее устойчиво состояние катиона Al^{3+} , для таллия — Tl^+ , соединения которого по свойствам близки к щелочным металлам. Металлический характер соединений элементов вниз по группе усиливается, что подтверждается изменением кислотно-основных свойств: у оксида Al_2O_3 более выражен кислотный характер, а оксиды Tl_2O и Tl_2O_3 проявляют только основные свойства.

Металлы непосредственно соединяются с большинством окислителей: галогенами, O_2 , S, кислотами и др.

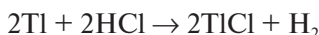
Чистый Al устойчив на воздухе, в горячей и холодной воде, так как защищен оксидной пленкой Al_2O_3 . При высокой температуре металлический Al взаимодействует с водяным паром:



Концентрированная кислота HNO_3 пассивирует Al, не давая разрушаться оксидному слою. Чистый Al в холодной HNO_3 не растворяется, поэтому ее обычно транспортируют в алюминиевой таре. В разбавленных кислотах и растворах щелочей Al растворим:

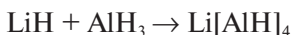


С кислотами и щелочами Ga и In реагируют так же, как Al, а Tl проявляет только основные свойства, образуя соединения $Tl(I)$:



Соединения $Tl(III)$ образуются при действии на металлический Tl сильных окислителей, например «царской водки». Металлический Tl неустойчив во влажном воздухе, поэтому его хранят под слоем керосина или глицерина, как и щелочные металлы.

Гидриды алюминия, галия, индия, таллия — очень неустойчивые соединения полимерного типа $(\text{ЭН}_3)_x$. Несколько более устойчивы их соединения с гидридами *s*-металлов, например, тетрагидridoалюминат лития $Li[AlH_4]$:



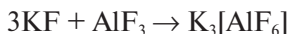
который разлагается при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$, проявляет восстановительные свойства, в присутствии следов воды разлагается, что используется для осушения органических растворителей:



Гидриды галия, индия, таллия еще менее устойчивы, разлагаются при комнатной температуре.

Галогениды известны в таких составах, как $\text{Э}Al_3$, $\text{Э}Al_2$, $\text{Э}Al$. Для Al, Ga, In более характерны галогениды $\text{Э}Al_3$, для таллия — $\text{Э}Al$. Хлориды галия, индия, таллия — типичные соли с преимущественно ионной связью. Трифториды отличаются по своим

свойствам от других тригалогенидов: они более устойчивы, тугоплавки, малорастворимы в воде, за исключением TlF_3 , который полностью гидролизуеться с образованием осадка $\text{Tl}(\text{OH})_3$. Наиболее прочное соединение — трифторид алюминия AlF_3 , легко образующий комплексы:



Гексафтороалюминаты калия и натрия представляют собой природные минералы — криолиты, которые проявляют устойчивость при высоких температурах и в расплаве. Хлориды, бромиды и иодиды имеют слоистую либо молекулярную структуру, многие в твердом состоянии построены из димерных молекул $\text{Э}_2\text{Hal}_6$.

Так, AlCl_3 образует димер Al_2Cl_6 , растворимый в органических растворителях. Он представляет собой легкоплавкое и легколетучее вещество, частично гидролизующееся в растворе:



Безводный хлорид AlCl_3 очень активен и применяется в органическом синтезе как катализатор (при синтезе полиэтилена, в крекинге нефти и т. д.).

Тригалогениды таллия менее стабильны по сравнению с тригалогенидами других металлов, они лучше растворимы в воде, проявляют свойства сильных окислителей:



Устойчивость низших галогенидов возрастает по группе, для Tl степень окисления +1 наиболее устойчива. Свойства галогенидов таллия (I) напоминают свойства галогенидов серебра. Хлорид таллия (I) используют для синтеза разнообразных соединений, частично применяют в медицине.

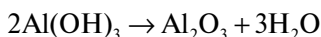
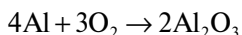
В оксидах металлы проявляют степень окисления +3; Tl образует также оксид Tl_2O . Оксид Al_2O_3 — устойчивое соединение, существующее в виде нескольких кристаллических форм: корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, диаспор $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, бёмит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. Некоторые из них встречаются в природе как минералы и драгоценные камни — рубин, сапфир, александрит.

Защитными свойствами обладают оксидные пленки со структурой корунда, так как они утрачивают способность гидратироваться. Корунд не взаимодействует с растворами кислот и щело-

чей, растворяется только в расплавленной щелочи. Ввиду высокой твердости кристаллов корунд используется как абразивный материал. Из специально приготовленного корунда делают пластинки для резцов, обрабатывающих металл. Сильно прокаленный Al_2O_3 , называемый *алундом*, используется для изготовления керамических материалов.

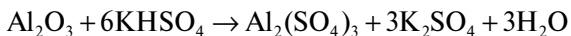
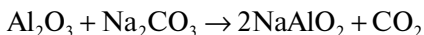
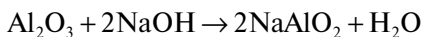
Пленки на основе оксидов Al_2O_3 обладают уникальными свойствами: высокой прозрачностью, электропроводностью, способностью отражать инфракрасное излучение. Они применяются для создания плоских дисплеев компьютеров, электрохромных устройств, специальных покрытий, не отражающих излучение радарных станций.

Оксиды Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 в лаборатории можно получить, сжигая металлы в атмосфере кислорода или прокаливая гидроксиды:



Химические свойства оксидов алюминия, галлия, индия и таллия постепенно изменяются: Al_2O_3 — типичный амфотерный оксид, оксиды галлия и индия постепенно теряют амфотерность, а оксиды Tl_2O и Tl_2O_3 проявляют только основные свойства.

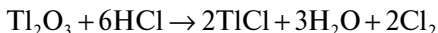
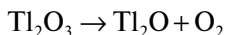
Оксид алюминия в воде очень плохо растворяется, но, будучи сплавлен с гидроксидами, карбонатами или гидросульфатами щелочных металлов, образует растворимые метаалюминаты или сульфаты:



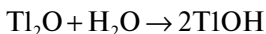
При сплавлении Al_2O_3 с оксидами типа $\text{Э}^{\text{II}}\text{O}$, где Э — Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и др., образуются безводные алюминаты $\text{Э}^{\text{II}}(\text{AlO}_2)_2$, называемые *шпинелями* (по названию природного минерала MgAl_2O_4 — благородная шпинель). Так получают искусственные рубины, сапфиры, изумруды.

Оксид Tl_2O_3 может быть получен при окислении солей таллия (I) в щелочной среде. Он неустойчив, начинает разлагаться

уже при температуре 100 °С; проявляет окислительные свойства, при взаимодействии с соляной кислотой окисляет ее до хлора:

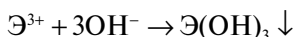
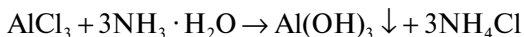


Оксид таллия (I), растворяясь в воде, образует сильное, но неустойчивое основание:



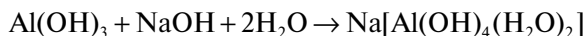
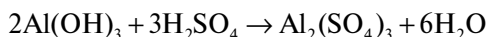
Оксид Al_2O_3 реагирует при нагревании с оксидом SiO_2 , образуя разнообразные алюмосиликатные горные породы и минералы.

Гидроксиды алюминия, галлия и индия (III) выделяются в виде аморфных осадков при действии NH_3 на водные растворы их солей:



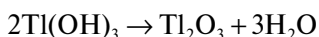
Полученный таким образом осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ осторожно обезвоживают для получения алюмогеля, обладающего высокой адсорбционной способностью.

В ряду $\text{Al} - \text{Ga} - \text{In}$ усиливаются основные свойства гидроксидов. Гидроксиды алюминия и галлия относительно легко растворяются в кислотах и щелочах, например:

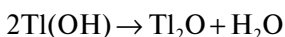


При растворении в щелочах образуются гидроксоалюминаты составов $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, чаще всего тетрагидроксодиакваалюминаты, имеющие октаэдрическое строение.

Гидроксид индия растворяется только в концентрированных щелочах. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидроксидов: $\text{Ga}(\text{OH})_3$ теряет воду при нагревании, $\text{Ti}(\text{OH})_3$ — при комнатной температуре:



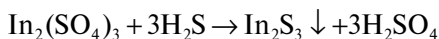
Гидроксид таллия (I) проявляет только основные свойства, разлагается при температуре выше 100 °С:



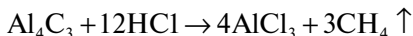
Сульфиды, образованные Al, Ga, In и Tl, солеобразны. Сульфид алюминия Al_2S_3 в воде полностью гидролизуется и поэтому не может быть получен в водном растворе:



Склонность солей к гидролизу в ряду Al — Ga — In — Tl снижается, поэтому сульфиды индия и таллия могут быть получены в водном растворе:



При высокой температуре Al образует соединения с углеродом C — *карбиды*. Карбид Al_4C_3 непрочен и разлагается водой или слабыми кислотами:



При таких же условиях Al образует *нитриды*, однако нитрид AlN легко разлагается водой и не имеет ничего общего с нитридами *d*-металлов.

Со многими металлами Al образует *интерметаллиды* (CuAl_2 , Ni_3Al , CoAl , Ti_3Al и т. д.). Интерметаллиды алюминия используются при разработке сплавов со специальными свойствами. Многие интерметаллиды, а также соединения Ga, In, Tl с элементами N, P, As, Sb (группа 15) обладают полупроводниковыми свойствами и используются в радиоэлектронике.

Применение Al, Ga, In, Tl. По масштабам производства алюминий занимает среди металлов второе место после железа. Применяется Al как в чистом виде, так и в многочисленных сплавах. Чистый Al обладает высокой электропроводностью и используется в электротехнической промышленности. Проводник из меди, одинаковый по массе с проводником из алюминия, обладает большим сопротивлением, так как плотность Al равна 2,73, а плотность Cu — 8,93 г/см³. Сплавы алюминия — дуралюмины (с Cu, Mg, Mn), магналии (с Mg, Mn), силумины (с Si, Cu, Mg, Mn) — благодаря таким свойствам, как легкость, прочность, пластичность, коррозионная устойчивость, применяются во всех отраслях машиностроения. Алюминий входит как компонент в медные и титановые сплавы. Чистый Al очень пластичен, из него делают фольгу для конденсаторов (0,01 мм), а также применяют в пищевой промышленности, при плакировании металлов для повышения их коррозионной стойкости. Порошкообразный Al используют как

наполнитель в красках и для приготовления порошковых алюминиевых материалов САП и САС (САП — спеченный алюминиевый порошок, САС — спеченный алюминиевый сплав). Эти материалы обладают значительной прочностью при повышенных температурах, превосходящей прочность чистого Al, и жаростойкостью. В металлургии Al используют для восстановления оксидов металлов — алюмотермии, посредством которой получают Ca, Mn, Cr и другие металлы. Алюминиевая пудра входит в состав пиротехнических смесей, взрывчатых веществ, гидрид алюминия — в состав твердого ракетного топлива.

В промышленности используют галлий и индий для получения полупроводниковых материалов типа $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, GaSb и др.). На их основе изготавливают фотоэлементы и фотосопротивления, работающие в инфракрасной области излучения, полупроводниковые лазеры и многие другие устройства. Галлий Ga входит в состав холодных припоев, Tl применяют как легирующий компонент антифрикционных сплавов; соединения таллия используют в медицине.

Элементы группы 13 относятся к токсичным веществам, хотя Al в небольших количествах необходим для организма — он участвует в образовании фосфатных и белковых комплексов, в процессах регенерации костной, соединительной и эпителиальной ткани, способен влиять на функцию околотитовидных желез. Его присутствие в том или ином виде обнаружено практически во всех органах человека. Среднее содержание Al в организме человека невелико — 30...50 мг, токсичная доза — 5 г.

Для алюминия ПДК составляет: в воде — 0,5 мг/м³; в воздухе — 2,0 мг/м³; в пищевых продуктах, мг/кг: молочных — 1,0; хлебобулочных — 20,0; рыбных — 30,0. Известно, что при горячей обработке пищевых продуктов или выпечке хлеба происходит загрязнение пищи этим металлом из-за использования алюминиевой посуды. Высокие показатели загрязнения воздуха соединениями алюминия могут спровоцировать распространение фиброза.

Соединения индия, попадая в организм человека, разрушают зубы, вызывают желудочно-кишечные расстройства.

Таллий обладает выраженной токсичностью, нарушая баланс ионов Na^+ и K^+ в организме. Катион Tl^+ обладает большей способностью проникать внутрь клетки по сравнению с K^+ , что приводит к функциональным нарушениям нервной системы, кроме того, он нарушает функционирование различных ферментных систем. Для таллия ПДК, мг/м³: в воде — 10^{-4} ; в воздухе 10^{-2} .

Задания для самостоятельного выполнения

1. Для *p*-элементов В, Al, Ga, In, Тl сопоставьте электронные структуры атомов, объясните изменения: а) атомных и ионных радиусов; б) энергий ионизации; в) устойчивость степеней окисления.

2. Как изменяется характер оксидов и гидроксидов в ряду В – Al – Ga – In – Тl? Приведите формулы оксидов, гидроксидов и уравнения реакций, которые характеризуют их химические свойства.

3. Осуществите превращения веществ согласно схеме, укажите условия протекания реакций:



4. Приведите примеры веществ на основе Ga, In, Тl, обладающих полупроводниковыми свойствами. Для их получения требуются металлы очень высокой чистоты. Опишите методы получения металлов.

5. В целях увеличения урожая, в частности томатов, используют борную кислоту. Для их опрыскивания готовят 0,2%-ный (мас.) раствор борной кислоты, который применяют из расчета 2 кг раствора на 1 м² площади. Какую массу буры Na₄B₄O₇ · 10H₂O необходимо взять для реакции с соляной кислотой, чтобы полученного раствора хватило для обработки участка площадью 49 м²? Выход продукта составляет 84 %.

6. Алюминиевая посуда не разрушается в кипящей воде, хотя алюминий — активный металл. Однако в алюминиевой таре нельзя хранить щелочи и щелочные растворы. Объясните причину и приведите уравнения реакций, иллюстрирующих ответ.

7. Определите массу осадка, образующегося при сливании раствора, содержащего 14 г NaOH, и раствора, содержащего 13,35 г AlCl₃.

8. Пластика из дуралюмина (сплав Al, Mg и Cu) массой 8 г опущена в раствор соляной кислоты; при этом выделилось 9,42 дм³ H₂ (н. у.). Из полученного раствора добавлением избытка щелочи был выделен осадок, масса которого после прокаливания составила 0,27 г. Определите массовые доли металлов в исходном сплаве.

9. Алюминий применяется для получения некоторых металлов восстановлением их оксидов. Как называется такой способ полу-

ния металлов? Определите массу технического Al (массовая доля Al 98,4 %), которая потребуется для получения ванадия массой 15,3 кг из оксида V_2O_5 .

10. В организм человека ежедневно поступает от 5 до 50 мг Al, в зависимости от региона проживания. Источником поступления Al является также и питьевая вода, где его содержание составляет 2...4 мг/дм³. В желудочно-кишечном тракте человека всасывается 2...4 % поступившего алюминия².

Вычислите, какое количество H_2O (дм³) необходимо выпивать взрослому человеку для того, чтобы восполнить суточную потребность организма в алюминии.

Глава 9. СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ 14 И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

9.1. Общие свойства *p*-элементов

Эту группу элементов составляют C, Si, Ge, Sn, Pb. Электронная структура атомов в стабильном состоянии — ns^2np^2 , в возбужденном состоянии — ns^1np^3 . Наличие четырех неспаренных электронов в соответствии с методом валентных связей определяет возможность разных типов гибридизации валентных орбиталей (sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d^2) и объясняет многообразие химических соединений, проявляющееся в полной мере у углерода (табл. 9.1).

Атомные радиусы в ряду C—Si—Ge—Sn—Pb увеличиваются, первые значения энергии ионизации I_1 и электроотрицательности χ снижаются, что характеризует усиление металлических свойств элементов.

Металлические свойства в группе проявляют Ge, Sn, Pb. Строение предвнешнего уровня атомов этих элементов одинаково: $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$, что определяет близость свойств и плавное их изменение. Для простых веществ характерен полиморфизм, кроме Pb, который кристаллизуется в типичной для металлов гексагональной кристаллической решетке.

Все элементы проявляют степени окисления +2, +4, причем устойчивость высшей степени окисления от Ge к Pb снижается, а низшей — повышается, что объясняется уменьшением способно-

² Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: ОНИКС 21 век; Мир, 2004. 216 с.

Таблица 9.1

Физико-химические свойства атомов и простых веществ элементов группы 14

Элемент	Кристаллическая структура, тип	Электроотрицательность χ	Плотность ρ , кг/м ³	Радиус, нм			Температура плавления $T_{пл}$, °C	Первая энергия ионизации I_1 , эВ	Стандартный электродный потенциал ϕ^0 , В	
				\varnothing^0	\varnothing^{2+}	\varnothing^{4+}			$\varnothing^{2+}/\varnothing$	$\varnothing^{4+}/\varnothing$
C	Алмаз	2,5	3,515	0,091	—	0,016	~4000 (под давлением)	11,26	—	0,21
	Графит		2,265							
	Карбин		—							
	Фуллерен		—							
Si	Алмазоподобная	1,74	2330	0,134	—	0,040	1410	8,15	—	—0,808
Ge	Алмазоподобная	2,02	5323	0,139	0,093	0,053	937	7,90	—0,247	—0,15
Sn	α -Sn: алмазоподобная	1,72	5846	0,158	0,102	0,067	231,9	7,34	—0,136	0,009
	β -Sn: тетрагональная		7295							
Pb	ГЦК	1,55	11 336	0,175	0,126	0,076	327,4	7,417	—0,126	+0,80

9.2. Свойства углерода и его соединений

Углерод образует четыре аллотропных модификации.

Графит (sp^2 -гибридизация) — черно-серое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском, тугоплавкое, электропроводное. Графит имеет слоистую гексагональную структуру, слои связаны π -связями, межмолекулярные взаимодействия между которыми слабы. Переход графита в алмаз осуществляется при $T \approx 1800^\circ\text{C}$ и $p \approx 6$ ГПа.

Фуллерены, открытые в середине 80-х годов XX в., представляют собой кристаллические вещества черного цвета с металлическим блеском, обладающие полупроводниковыми свойствами. По пластичности они близки к графиту. В отличие от других аллотропных модификаций углерода, в узлах кристаллической решетки фуллеренов находятся молекулы, содержащие четное количество атомов углерода: 60, 72, ..., 120, объединенных в пяти- или шестиугольни-

ки с общими ребрами; внутри молекулы полые. Орбитали атомов углерода у фуллеренов подвергаются *sp*-гибридизации, но расположены не в плоскости, как у графита, а на поверхности, близкой к сферической. Первоначально фуллерены были получены в результате испарения графита под действием лазерного импульса в атмосфере гелия, позднее их обнаружили в природе.

В конце XX в. были получены молекулярные структуры из графитовых слоев, свернутых в трубки диаметром около 1 нм, названные *нанотрубками*. Кроме однослойных удалось получить многослойные коаксиальные нанотрубки с внутренним диаметром 10...200 нм и длиной 30...130 мкм, во внутренние полости которых могут входить другие вещества.

Углеродные нанотрубки используются как для изготовления различных устройств в микроэлектронике, так и в качестве наполнителей в композиционных материалах.

Аморфный углерод состоит из мельчайших кристаллов, имеющих структуру графита.

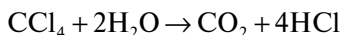
Все аллотропные модификации углерода (кроме нанотрубок, химия которых только начала развиваться) химически инертны при обычных условиях, хотя и различаются по реакционной способности. Активность проявляют при сильном нагревании, углерод при этом может быть и окислителем, и восстановителем.

Наиболее активен аморфный углерод, он воспламеняется на воздухе при нагревании до 300...500 °С. Углерод устойчив по отношению к кислотам, при сильном нагревании реагирует с кислородом. Характерные степени окисления в неорганических соединениях +2, +4, устойчива степень +4.

Неорганические соединения углерода. При высоких значениях температуры углерод реагирует с кислородом, азотом, галогенами и многими металлами.

Галогениды углерода — CF_4 , CCl_4 , CBr_4 , CI_4 , их устойчивость уменьшается в ряду $\text{CF}_4 - \text{CCl}_4 - \text{CBr}_4 - \text{CI}_4$. Наиболее устойчивы CF_4 и CCl_4 .

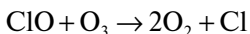
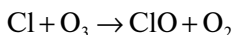
Тетрафторид углерода CF_4 представляет собой бесцветный газ с низкой температурой кипения (–128 °С) и плавления (–184 °С); CCl_4 — тяжелая (плотность при 20 °С равна 1,59 г/см³) негорючая бесцветная жидкость со сладковатым запахом. Галогениды углерода достаточно инертны и токсичны, медленно разлагаются водой:



Известны и многие смешанные галогениды углерода, например CHFClBr .

Фторхлорсодержащие соединения углерода под общим названием *фреоны* (или *хладоны*) используются как хладоагенты в холодильных установках (CF_2Cl_2 : $T_{\text{пл}} = -155^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -30^\circ\text{C}$), пропелленты для аэрозолей, компоненты огнетушащих составов, растворители. Фреоны негорючи, взрывобезопасны, не растворяются в воде, но растворяются в органических растворителях, имеют значительную теплоту испарения, малотоксичны.

Фреоны, накапливаясь в атмосфере, под действием ультрафиолетового облучения разлагаются с образованием радикалов и атомарного Cl, который инициирует различные циклы взаимодействия с озоном, приводящие к разрушению озонового слоя:



Появление «озоновых дыр» обеспокоило весь мир, в связи с чем производство фреонов уменьшилось.

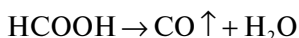
Оксиды углерода. Углерод образует два устойчивых оксида — CO и CO_2 .

Оксиды углерода наряду с другими газами (H_2O , NO_2 , CH_4 и др.) ответственны за появление так называемого *парникового эффекта*. Обычное солнечное излучение при безоблачной погоде и чистой атмосфере сравнительно легко достигает поверхности Земли, поглощается поверхностью материков, морей и океанов, а 30 % отражается в космическое пространство. Нагретая земная поверхность отдает тепловую энергию в виде инфракрасного излучения, которое интенсивно поглощается трехатомными молекулами H_2O , CO_2 , SO_2 , NO_2 , имеющими интенсивные полосы поглощения в интервалах длин волн 2...5 мкм. При загрязненной этими газами атмосфере инфракрасное излучение Земли не рассеивается в космическом пространстве, а расходуется на повышение интенсивности теплового движения молекул в самой атмосфере, что и вызывает глобальное повышение температуры. До промышленной революции в атмосфере Земли фиксировалось 0,029 % (мас.) CO_2 , в 1958 г. — 0,0315 %, в 1997 г. — 0,0365 %. Увеличение содержания

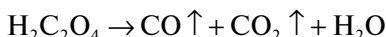
CO₂ в атмосферном воздухе может привести к повышению средней температуры в приземном слое атмосферы на 0,1... 0,2 °С.

Оксид углерода CO (угарный газ) образуется в процессе сгорания угля при недостатке кислорода. Это бесцветный газ, не имеющий запаха, чуть тяжелее воздуха, малорастворимый в воде, содержится в отработавших газах автомобилей, очень ядовит.

Оксид углерода CO (II) является несолеобразующим, хотя в лаборатории его получают путем обезвоживания муравьиной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты как водоотнимающего средства:

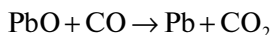


При нагревании щавелевой кислоты с концентрированной серной кислотой образуются оба оксида углерода:

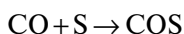


Смесь полученных газов пропускают через раствор гидроксида бария Ba(OH)₂, который поглощает только CO₂. При обычных условиях CO (II) химически инертен, но при нагревании в присутствии катализаторов активно реагирует с H₂, образуя углеводороды, прочные комплексы с *d*-металлами (например пентакарбонил железа Fe(CO)₅), связывается с гемоглобином крови прочнее, чем кислород, тем самым блокируя перенос кислорода в организме.

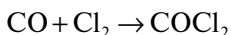
При высокой температуре CO восстанавливает многие металлы из их оксидов:



соединяется с серой, образуя сульфид-оксид углерода (тиооксид) COS:



реагирует с хлором, образуя дихлорид-оксид углерода (фосген) COCl₂:

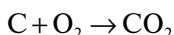


Все эти соединения очень ядовиты.

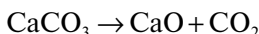
Оксид углерода CO₂ (углекислый газ) образуется в природе при сгорании и гниении отходов; в воздухе содержится порядка 0,03 % (мас.) CO₂. Он поглощается зелеными растениями в процессе фотосинтеза, при этом высвобождается кислород. При комнатной температуре CO₂ (IV) — это бесцветный газ, тяжелее воздуха,

не поддерживает горения и дыхания. При низкой температуре CO_2 — твердое вещество (сухой лед), которое испаряется не плавясь при $T = -78^\circ\text{C}$, сжижается при комнатной температуре и давлении 6 МПа, в жидком состоянии хранится и транспортируется в баллонах из стали.

В промышленности CO_2 получают при полном сгорании кокса:



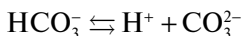
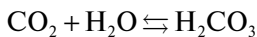
или обжигом известняка и других карбонатов:



В лаборатории CO_2 получают взаимодействием карбоната кальция или магния с соляной кислотой:

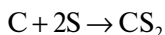


При взаимодействии с водой CO_2 образует слабую двухосновную угольную кислоту, существующую только в растворе, ступенчато диссоциирующую:

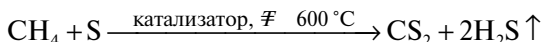


Соли угольной кислоты устойчивы. Различают средние карбонаты и кислые карбонаты, или гидрокарбонаты, например Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

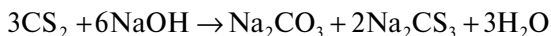
Дисульфид углерода (сероуглерод) CS_2 образуется при сильном нагревании ($700\ldots 1000^\circ\text{C}$):



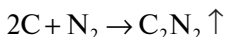
или каталитическом окислении природного газа парами серы:



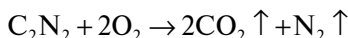
Он представляет собой легколетучую жидкость с запахом редьки, нерастворим в воде, хороший растворитель — растворяет белый фосфор, йод, серу, огнеопасен, сильно ядовит. Подобно CO_2 , реагирует с растворами щелочей, образуя карбонаты и тиокарбонаты:



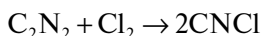
Соединения с азотом. Дициан C_2N_2 образуется при очень высокой температуре (в электрической дуге) непосредственным соединением С и N или разложением цианидов:



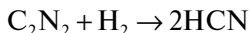
Дициан очень реакционноспособен, сгорает в кислороде, температура пламени достигает $4500^\circ C$:



При взаимодействии дициана с хлором образуется *хлорциан*:

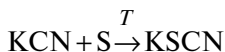


При взаимодействии дициана с водородом образуется *циановодород*:



Циановодород HCN — бесцветная жидкость с запахом горького миндаля, хорошо растворим в воде, водный раствор называется синильной кислотой; соли — цианиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, очень ядовиты.

При взаимодействии цианидов с серой образуются *тиоцианаты*, соли тиоциановой кислоты HSCN, например тиоцианат KSCN:



Тиоциановая кислота HSCN($H-S-C\equiv N$) (тривиальное название — родановодородная кислота) — желтоватая, маслянистая, резко пахнущая жидкость, смешивающаяся с водой в любых соотношениях. Устойчива только при низкой температуре (около $-90^\circ C$) или в очень разбавленных водных растворах ($< 5\%$, мас.), где почти полностью диссоциирована. Существует эта кислота в смеси с изомером — изотиоциановой кислотой, формула которой записывается как HNCS ($H-N=C=S$).

Тиоцианаты (роданиды) щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде, содержатся в крови, слюне и желудочном соке животных и человека, малотоксичны (ПДК 50 мг/м^3), проявляют свойства восстановителей. Тиоцианаты используются как компо-

ненты электролитов в гальванотехнике, охлаждающих растворов, проявителей в фотографии.

Все соединения углерода с N_2 , за исключением тиоцианатов, очень ядовиты. Смертельная доза для человека HCN — 50 мг, продолжительность действия — несколько секунд.

Водородные соединения углерода — углеводороды — изучают в курсе органической химии.

Применение углерода и его соединений. Каменный уголь, нефть, природный газ — основные виды промышленного и бытового топлива, а продукты их переработки — основа многих отраслей химических производств. Углерод — легирующий компонент в чугунах и сталях, основа графитовых электродов в электрохимии, углеродное волокно в композиционных материалах; активированный уголь используется как адсорбент, алмазы — в инструментах для бурения, при обработке твердых материалов. Соединения углерода также находят широкое применение: CS_2 и CCl_4 (растворители, фреоны) — в холодильной технике, цианиды — в органическом синтезе, карбид кальция CaC_2 — для получения ацетилена C_2H_2 .

Многие соединения токсичны, для них установлены ПДК. Так, ПДК для CO воздушной части рабочей зоны составляет 20 мг/м^3 , среднесуточная концентрация в атмосферном воздухе — не выше 3 мг/м^3 ; для HCN , $NaCN$ в воздухе рабочей зоны — $0,3 \text{ мг/м}^3$, в атмосферном воздухе — $0,01 \text{ мг/м}^3$.

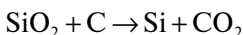
В крови курильщика содержится $6,8 \cdot 10^{-6}$ моль HCN .

Вредным для человека является воздух с повышенным содержанием CO_2 . Если содержание CO_2 в атмосфере превышает 0,25 % (мас.), у человека изменяется функция дыхания и кровообращения, при 20 % наступает смерть от остановки дыхания.

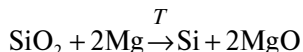
9.3. Свойства кремния и его соединений

Кремний Si кристаллизуется в кубической структуре типа алмаза, является вторым по распространенности элементом в земной коре (27,6 %, мас.); встречается в различных горных породах и продуктах их выветривания в виде SiO_2 , силикатов и алюмосиликатов.

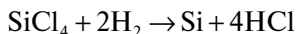
Получение кремния. В промышленности кремний получают восстановлением SiO_2 коксом в электрической печи:



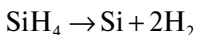
В лабораторных условиях Si получают, используя магний:



Для получения Si высокой степени чистоты восстанавливают водородом в вакууме соединения типа SiCl_4 , SiHCl_3 :

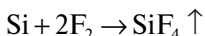


или разлагают силан при температуре несколько выше 400 °C:



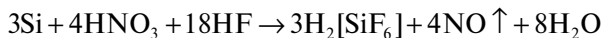
Кремний представляет собой серое вещество с тусклым металлическим блеском, хрупкое, твердое, с высокой температурой плавления и кипения, обладает полупроводниковыми свойствами.

Свойства кремния и его соединений. Кремний химически инертен при обычных условиях, реагирует только с фтором:

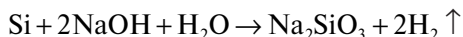


при нагревании до 400...600 °C — с кислородом, хлором, бромом и серой, при высокой температуре — с азотом и углеродом, с некоторыми металлами (Mg, Ca, Cu, Fe и др.) образует силициды.

Кремний в кислотах не растворяется, кроме смеси азотной и плавиковой кислот:

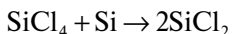


хорошо растворяется в щелочах:

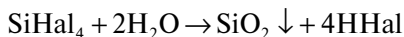


В соединениях кремний проявляет степени окисления +2, +4. При умеренной температуре (до 400 °C) и в особенности во влажной среде Si образует, как правило, соединения, соответствующие высшей степени окисления +4, при высокой температуре (от 1000 °C) и в сухой атмосфере более типичны соединения низшей степени окисления +2.

Галогениды кремния. Кремний образует с галогенами два ряда соединений типа SiHal_2 и SiHal_4 , где Hal — F, Cl, Br или I. Наиболее характерны высшие галогениды, при высоких температурах более устойчивы низшие, что подтверждается реакциями компроборционирования:

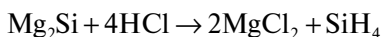
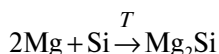


Галогениды кремния полностью гидролизуются по обобщенному уравнению

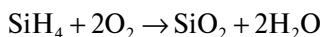


Хлориды и иодиды кремния — промежуточные продукты при получении особо чистого Si, используемого в полупроводниковой технике.

Гидриды кремния. С водородом Si непосредственно не взаимодействует, но путем последовательных превращений могут быть получены гидриды состава $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, в которых n достигает значения 6, общее название гидридов — силаны:

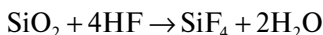


Все силаны обладают характерным запахом и сильно ядовиты. Силаны — сильные восстановители, в воде практически не растворяются, с кислотами не взаимодействуют, растворяются в щелочах, легко воспламеняются:

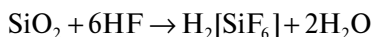


Оксиды кремния. Кремний образует с кислородом моно- и диоксиды. Наиболее устойчив диоксид SiO_2 , из которого наполовину состоит земная кора. В природе SiO_2 существует в виде трех кристаллических модификаций — кварца, тридимита и кристобалита, а также в аморфном состоянии. Диоксид кремния (кристаллические модификации и аморфный кремнезем) представляет собой пространственный гетероцепной полимер Si_nO_{2n} . Каждый атом Si находится в центре правильного тетраэдра, в вершинах которого координированы атомы O. Кремнекислородные тетраэдры SiO_4^{4-} соединены между собой вершинами, т. е. каждый атом O связан с двумя атомами Si. При охлаждении расплавленного кремнезема получается прозрачное, в том числе и для ультрафиолетовых лучей, кварцевое стекло, в котором кремнекислородные тетраэдры SiO_4^{4-} расположены неупорядоченно, с сохранением ближнего порядка в микрообъемах размером $(10 \dots 100) \cdot 10^{-10}$ м в поперечнике. Пленки, получающиеся при окислении Si, также аморфны. Эти пленки служат главным маскирующим и изолирующим средством при создании твердых интегральных схем.

Кварцевое стекло — незаменимый вспомогательный материал в полупроводниковой технологии при получении и очистке веществ. Оно отличается исключительной огнеупорностью и кислотостойкостью, имеет ничтожно малый коэффициент термического расширения. Вода, соли и кислоты практически не действуют на кварцевое стекло. Кварц разрушается плавиковой кислотой:



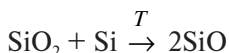
В избытке HF возможно образование комплекса:



Свежеполученные гидраты оксидов кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержат обычно очень большое количество связанной воды (n достигает значения 300), которая постепенно самопроизвольно выделяется. Этот процесс называется старением, он резко ускоряется при нагревании до 150...250 °C. В результате старения образуются соединения типа $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, состав которых зависит от значения парциального давления паров воды, находящихся в равновесии с диоксидами. Полное удаление химически связанной воды происходит при температуре свыше 500 °C. При медленном обезвоживании гелей кремниевых кислот образуется материал, который называется *силикагелем*, обладающий прекрасными адсорбционными свойствами.

Диоксид кремния SiO_2 — основной компонент многих материалов: стекла, фарфора, керамики, цемента, огнеупоров. Силикат натрия Na_2SiO_3 (силикатный клей, жидкое стекло) находит широкое применение в технологических процессах — для изготовления сварочных электродов, форм для отливки металлов и т. д.

Оксид кремния SiO (II) может быть получен восстановлением диоксида при высокой температуре:



Моноксид кремния SiO — твердое вещество темно-желтого цвета, не проводит электрический ток, взаимодействует только со щелочами, используется как изоляционный материал.

Нитрид Si_3N_4 и *карбид* SiC (*карборунд*) — твердые, тугоплавкие, инертные соединения, обладающие полупроводниковыми свойствами. Они используются для изготовления нагревателей, полупроводниковых диодов и транзисторов, работающих при высокой температуре.

Силициды по свойствам похожи на бориды. Силициды щелочных и щелочноземельных металлов химически активны, характеризуются ионной связью. Силициды *d*-металлов обладают металлической проводимостью, их применяют для получения жаропрочных и кислотоупорных сплавов и высокотемпературных полупроводниковых материалов.

Кремний и его соединения не обладают выраженными токсическими свойствами, они оказывают вредное влияние на органы дыхания, вызывая силикоз. ПДК некоторых соединений, мг/м³: SiC и Si₃N₄ — 6,0 (в рабочей зоне); SiO₂ — 2,0...4,0; асбест (силикаты Mg, Ca, Na) — 2,0...4,0.

9.4. Металлы группы 14

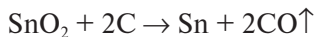
Металлы группы 14 (Ge, Sn, Pb) содержатся в земной коре в небольших количествах, % (мас.): Ge — $7 \cdot 10^{-4}$, Sn — $8 \cdot 10^{-3}$ и Pb — $1,6 \cdot 10^{-3}$. Германий относится к рассеянным элементам, встречается в полиметаллических сульфидных рудах, например, в составе аргиродита GeS₂ · 4Ag₂S, в котором 5...7 % Ge, германита GeS₂ · Cu₂S · FeS с содержанием 6...7 % Ge. Германий встречается почти во всех силикатных породах, в нефти, угле, в листьях и корнях некоторых растений, в золе морских водорослей, в различных микроорганизмах, в крови и некоторых органах человека.

Олово встречается в виде диоксида SnO₂ (минерал — касситерит), полиметаллических сульфидных рудах SnS₂ · Cu₂S · FeS (оловянный пирит) и др.

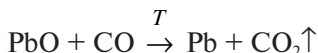
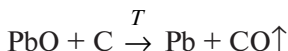
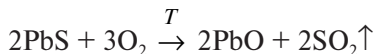
Свинец также содержится в полиметаллических сульфидных рудах, наибольшее значение среди которых имеет свинцовый блеск PbS (содержание Pb достигает 86 %), а также в карбонатных и фосфатных минералах: PbCO₃ (церуссит), 3Pb₃(PO₄)₂ · PbCl₂ (пироморфит) и др.

Германий извлекают из руд или отходов коксохимического производства в виде диоксида GeO₂, который переводят в GeCl₄, а затем восстанавливают H₂. Для получения чистого Ge, который используется в полупроводниковой технологии, все вещества, участвующие в процессе, подвергают дополнительной очистке, например, перегонкой в вакууме или в инертном газе, используя кварцевую аппаратуру.

Олово получают из его природного минерала — касситерита SnO₂, элемент легко восстанавливается углеродом при нагревании:



Свинец получают из сернистой руды PbS, которая отделяется от других сульфидов методом флотации, подвергается обжигу для удаления серы и затем восстанавливается:



Гидрометаллургические методы извлечения Pb применяют для руд, бедных свинцом, если они содержат соединения Zn, Ag, Cu. Химической переработкой этих минералов свинец переводят в растворимые соединения, из которых его извлекают осаждением на более активном металле (Fe, Zn). Полученные Sn и Pb подвергают электролитическому рафинированию.

Применение. Особо чистый германий, содержащий менее 10^{-5} % (мас.) примесей, применяют в микроэлектронике и полупроводниковой технике для изготовления транзисторов, фотоэлементов, лазеров и др.

Олово и свинец — пластичные легкоплавкие металлы, которые широко применяются в промышленности. Олово — химически малоактивный металл, его используют для создания покрытий металлических поверхностей (лужение). Олово со свинцом образуют легкоплавкую эвтектику, используемую как припой при низкотемпературной пайке различных металлов, на их основе созданы многочисленные легкоплавкие сплавы. Олово и свинец входят в состав антифрикционных сплавов — *бabbитов*, которыми заливают вкладыши подшипников скольжения. Большое количество олова идет на производство бронзы различных марок и разного назначения. Устойчивость олова на воздухе используется для нанесения покрытия на стальные изделия (белая жечь), что нашло широкое применение в консервной промышленности. Сплавы олова с серебром и золотом применяют в стоматологии.

Свинец применяется в производстве кислотостойких труб, для создания кабельной изоляции и защиты от радиоактивного излучения. Свинцом покрывают металлические поверхности для защиты их от H_2SO_4 и других агрессивных сред. Из свинца производят пла-

стины транспортных и стационарных аккумуляторов. Расплавленный свинец используют в теплообменниках ядерных реакторов.

Физико-химические свойства металлов группы 14. Германий Ge — хрупкое, обладающее металлическим блеском вещество с высокой температурой плавления, кристаллизующееся в решетке типа алмаза. Германий является элементарным полупроводником, в его кристаллической решетке преобладает ковалентная связь. При плавлении плотность Ge увеличивается.

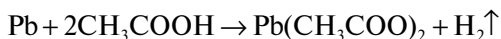
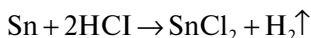
Олово Sn существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературная α -модификация кристаллизуется в решетке типа алмаза и обладает полупроводниковыми свойствами; высокотемпературная β -модификация (белое олово) по физическим свойствам металл, но кристаллизуется в малохарактерной для металлов тетрагональной сингонии. Переход α -Sn \rightarrow β -Sn происходит при температуре 13,2 °С, сопровождается изменением плотности и увеличением объема на 26 %, что приводит к разрушению компактного изделия, сделанного из чистого Sn. Добавка 0,5 % Bi к олову препятствует переходу.

Свинец Pb является единственным типичным металлом в группе 14, который кристаллизуется в плотноупакованной ГЦК структуре.

Модификация β -Sn и Pb — серебристо-белые, мягкие, легкоплавкие, ковкие металлы.

Химические свойства. Химическая активность металлов возрастает в ряду Ge—Sn—Pb. Германий и олово образуют соединения высшей степени окисления +4, для свинца более характерны соединения, соответствующие степени окисления +2. При обычной температуре Ge и Sn устойчивы на воздухе, Pb теряет металлический блеск в результате образования тонкой оксидной пленки. При нагревании Ge, Sn и Pb взаимодействуют с большинством неметаллов: с галогенами образуют ди- и тетрагалогениды (GeHal_4 , SnHal_4 , PbHal_2), с кислородом — моно- и диоксиды (PbO , GeO_2 , SnO_2), с серой — моно- и дисульфиды: (GeS , GeS_2 , SnS , SnS_2 и PbS).

Свинец и олово могут вытеснять водород H_2 из кислот:

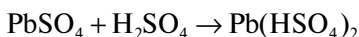


Большинство соединений свинца плохо растворяются в воде, поэтому Pb не растворяется в разбавленной и холодной концентри-

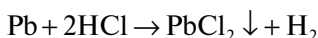
рованной серной кислоте H_2SO_4 вследствие образования на его поверхности малорастворимой соли PbSO_4 :



В концентрированной горячей серной кислоте Pb растворяется вследствие образования кислой соли $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$:



Свинец пассивируется в HCl из-за образования малорастворимого хлорида свинца:



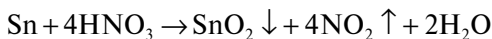
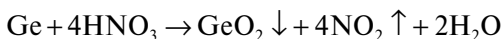
при нагревании растворимость увеличивается, так как образуется комплексное соединение:



Свинец растворяется в азотной кислоте любой концентрации с образованием, как это свойственно всем металлам, хорошо растворимой соли — нитрата свинца:



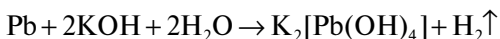
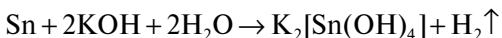
Германий и олово, в отличие от свинца, при взаимодействии с концентрированной (60 %, мас.) HNO_3 образуют осадки гидратированных диоксидов $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, являющихся слабыми кислотами:



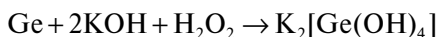
Нитрат олова образуется при взаимодействии Sn только с очень разбавленной (6 %, мас.) HNO_3 :



Олово и свинец реагируют с растворами щелочей при нагревании, образуя гидроксокомплексы, что подтверждает амфотерный характер их гидроксидов:



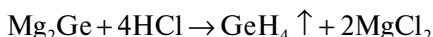
Германий взаимодействует со щелочами только в присутствии окислителей:



С водой Ge, Sn, Pb не реагируют, но если в воде содержится растворенный диоксид углерода, Pb медленно разрушается, образуя $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$.

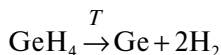
Некоторые соединения металлов. Водородные соединения — гидриды GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 — называются германом, станнаном и плумбаном соответственно. Гидриды олова и свинца очень непрочны: PbH_4 получается в небольшом количестве в результате электрического разряда между двумя свинцовыми пластинами в атмосфере H_2 .

Герман образуется в результате реакции



По свойствам германы и станнаны напоминают гомологический ряд углеводородов, отвечая составу $\text{Э}_n\text{H}_{2n+2}$, в котором $n = 9$ для Ge, $n = 2$ для Sn и $n = 1$ для Pb.

Герман и станнан — сильные восстановители, при нагревании они разлагаются. Это свойство используется для получения чистого металла:



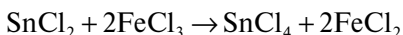
Галогениды высшей степени окисления — *тетрагалогениды* — образуют Ge и Sn, для Pb характерны дигалогениды, и только со фтором получено устойчивое соединение PbF_4 . Тетрагалогениды германия образуются путем взаимодействия простых веществ или при обработке диоксида германия галогеноводородными кислотами. Для Ge получены также комплексы $[\text{GeF}_6]^{2-}$ и $[\text{GeCl}_6]^{2-}$.

Тетрагалогениды олова по физическим свойствам довольно сильно различаются: SnF_4 представляет собой легкоплавкий кристалл, SnCl_4 — жидкость, сильно дымящая на воздухе, которая при попадании в воду полностью гидролизуетсся с образованием метаоловянной кислоты и хлороводорода:



Метаоловянная кислота быстро теряет воду, переходя в SnO_2 . Устойчивость *дигалогенидов* возрастает в ряду Ge — Sn — Pb. Ди-

галогениды свинца устойчивее его тетрагалогенидов. Из дигалогенидов олова наиболее важен дихлорид, кристаллизующийся из растворов в виде $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который хорошо растворим в воде и обладает сильными восстановительными свойствами:

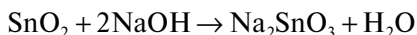


Дигалогениды свинца плохо растворимы в воде, их растворимость увеличивается при нагревании. Так, иодид свинца PbI_2 — аморфный желтый осадок — при нагревании полностью растворяется, а при охлаждении раствора в результате перекристаллизации выпадают золотистые кристаллы PbI_2 .

Оксиды *p*-металлов группы 14 соответствуют двум степеням окисления: +4, +2. Диоксиды германия и олова могут быть получены прямым окислением металлов или обезвоживанием гидроксидов, проявляют амфотерные свойства.

Диоксид германия GeO_2 — белое кристаллическое вещество, существующее в виде двух бесцветных кристаллических модификаций (гексагональной и тетраэдрической) и в виде аморфной стекловидной массы. Для получения оптических стекол используют кристаллы GeO_2 с высоким коэффициентом прозрачности, однако они более растворимы и хрупки, чем обычные стекла, полученные на основе диоксида кремния SiO_2 .

Диоксид олова SnO_2 — белое тугоплавкое вещество, нерастворимое в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей, но легко растворяющееся в расплавленных щелочах с образованием станнатов (IV), например:



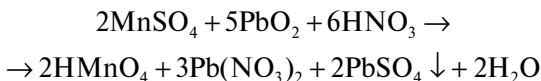
которые в воде переходят в растворимые гидроксостаннаты (IV) $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Диоксиды GeO_2 и SnO_2 обладают слабыми окислительными свойствами.

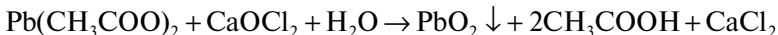
Диоксид олова SnO_2 используется для получения керамических изделий, стекол, эмалей, красителей. Тонкие пленки SnO_2 прозрачны для видимого света, электропроводны. Их применяют в газовых сенсорах для экспресс-анализа загрязнений атмосферы, в производстве люминесцентных экранов.

Диоксид свинца PbO_2 — кристаллическое вещество темно-бордового цвета, нерастворимое в воде, разбавленных кислотах и ще-

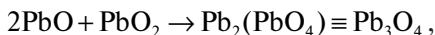
лочах, обладает сильными окислительными свойствами, например, в азотнокислой среде окисляет Mn^{2+} в MnO_4^- :



Окислением растворимых солей или оксида свинца (II) более сильными окислителями получают PbO_2 :

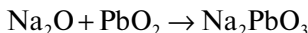
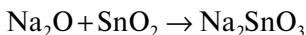
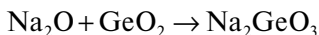


У диоксида свинца PbO_2 преобладают основные свойства, хотя сохраняются и кислотные — PbO_2 образует с низшим оксидом PbO следующие соли:

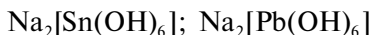


Сурик Pb_3O_4 используется ограниченно в качестве красного пигмента для окраски подводной части судов, трубопроводов и т. п. в целях защиты от биокоррозии.

Гидроксиды высших степеней окисления образуют коллоидные растворы $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, проявляющие слабую амфотерность с преобладанием кислотных свойств. Соответствующие им соли — германаты, станнаты, плюмбаты часто получают сплавлением оксидов, например:



В водных растворах образуются анионные гидроксокомплексы:



Моноксиды GeO , SnO и PbO менее устойчивы по сравнению с диоксидами. Моноксид GeO очень неустойчив, может быть получен восстановлением диоксида сильным восстановителем, на воздухе медленно окисляется и легко диспропорционирует:

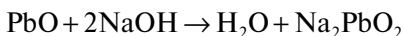
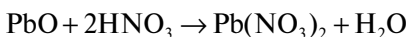


Моноксид SnO известен в нескольких кристаллических модификациях, легко растворяется в кислотах и щелочах, проявляет восстановительные свойства.

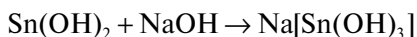
Наиболее устойчив монооксид свинца PbO , который образуется при разложении $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в результате нагревания:



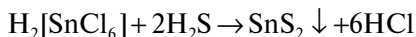
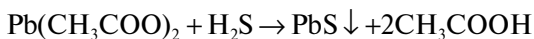
Оксид свинца (II) проявляет слабую амфотерность с преобладанием основных свойств — легко растворяется в кислотах, соли которых растворимы в воде, и медленно растворяется в концентрированных щелочах:



Гидроксиды олова (II) и свинца (II) амфотерны, при растворении в избытке щелочей образуют гидроксоаннаты (II), например $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$, и гидроксоплюмбаты (II), например $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$:

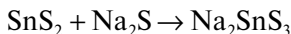


Сульфиды. Для Ge и Sn известны ди- и моносulfиды, для Pb — только моносulfид PbS . Сульфиды получают взаимодействием простых веществ или осаждением с помощью сероводорода из водных растворов:



Дисульфид олова SnS_2 — желтого цвета, известен как *сусальное золото*, применяется для декоративных работ (позолоты дерева, мозаики и т. д.).

Дисульфиды германия и олова растворяются в избытке сульфидов щелочных металлов или аммония с образованием комплексного соединения, например тиостанната натрия:



Подкисление полученных растворов вновь приводит к выделению дисульфида в осадок:



Моносulfид олова SnS — соль, нерастворимая в воде и разбавленных кислотах.

Свинец образует *сульфид свинца* PbS — соль черного цвета, практически нерастворимую в воде; встречается в природе (свинцовый блеск). Кристаллы PbS хорошо проводят теплоту и электричество, их иногда применяют в качестве контактных детекторов. Под действием кислорода воздуха и при наличии влаги PbS переходит в белый сульфат PbSO_4 .

Карбонат свинца PbCO_3 встречается в природе в виде минерала церуссита, при нагревании разлагается, превращаясь в оксид PbO :



Основной карбонат свинца состава $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ встречается в природе в виде минерала гидроцеруссита. Он долгое время применялся в живописи, так как с льняным маслом образует белые краски с хорошей кроющей способностью. Такие масляные краски впоследствии были заменены другими, содержащими в качестве белого пигмента ZnO или TiO_2 , поскольку соединения свинца ядовиты. Кроме того, основной карбонат свинца под действием H_2S , всегда присутствующего в очень малых количествах в воздухе, чернеет, переходя в PbS , что объясняет потемнение старинной живописи.

Ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — одна из немногих растворимых солей свинца, используется в текстильной промышленности в качестве протравы. Водные компрессы с ацетатом свинца применяют в медицине (свинцовые примочки).

С физиологической точки зрения свинец и почти все его соединения токсичны для человека и животных. Накапливаясь в человеческом организме даже в очень малых дозах, свинец оказывает токсическое воздействие, которое постепенно усиливается и вызывает изменения нервной системы, крови и сосудов. Источниками Pb в природе служат выбросы металлургических предприятий и использование тетраэтилсвинца в качестве добавки к бензину для повышения его октанового числа. Свинец содержится также в красках для защиты металлов от коррозии, в красителях для цветной печати, в свинцовых аккумуляторах.

ПДК некоторых веществ, мг/м^3 :

в воздухе	$\text{CO} — 3,0$; HCN , $\text{NaCN} — 0,01$; $\text{Pb} — 0,0003$;
в рабочей зоне	$\text{SiO}_2 — 2...4$; асбест (силикаты Mg , Ca , Na) — $2...4$;
в воде	$\text{Pb} — 0,01$ (токсичная доза для человека — 1 мг).

Задания для самостоятельного выполнения

1. Сопоставьте электронные формулы атомов элементов C, Si, Ge, Sn, Pb и объясните: а) изменения атомных и ионных радиусов; б) изменения потенциалов ионизации; в) устойчивость степеней окисления.

2. Осуществите превращения веществ согласно схеме:



Укажите условия протекания реакций.

3. Объясните, какие из приведенных реактивов (HCl, NaOH, HNO₃, Na₂SO₄) можно использовать для разделения находящихся в растворе ионов Sn²⁺ и Pb²⁺. Напишите уравнения реакций.

4. Установите количественный состав фаянса, если он содержит оксид кремния (IV), оксид натрия, кристаллизационную воду и оксид трехвалентного металла в массовом отношении компонентов 180:21:18:102. Молярную массу фаянса примите равной 662 г/моль.

5. В лакокрасочной промышленности широко применяется смешанный оксид Pb₃O₄ (PbO · PbO₂ ≡ Pb₂PbO₄) — сурик. При воздействии на сурик избытка азотной кислоты образуется твердый осадок свинца (IV) в количестве 0,025 моль, а катионы свинца (II) переходят в раствор. Рассчитайте количество свинца (моль) в растворе и массу осадка.

6. Могут ли совместно существовать в растворе, не реагируя между собой, следующие вещества:

а) SnCl₂ и FeCl₃;

в) Pb(NO₃)₂ и H₂SO₄;

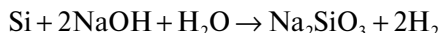
б) CO₂ и Ca(OH)₂;

г) Pb(CH₃COO)₂ и Sn(NO₃)₂.

Дайте обоснованный ответ, приведите соответствующие реакции.

7. В производстве полупроводников предельно чистый Ge легируют бором до содержания 1 · 10¹⁸ атомов В в 1 см³ Ge. Рассчитайте массу В (г), необходимую для легирования 5 кг Ge.

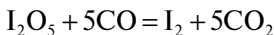
8. Рассчитайте массы кремния и раствора гидроксида натрия с массовой долей 30 %, которые необходимо взять, чтобы в результате реакции образовалось 15 м³ H₂ (н. у.), если взаимодействие Si с раствором щелочи протекает по схеме



9. В сточной воде концентрация растворенного соединения свинца составляет 5 ммоль/дм³. Рассчитайте, во сколько раз необ-

ходимо разбавить воду, чтобы можно было сливать ее в канализацию (ПДК свинца 10^{-1} мг/дм³).

10. На экологических постах при определении содержания угарного газа в отработавших газах автомобилей эксперты используют реакцию:



Определите, сколько граммов иода выделится, если в пробе газа содержится 0,226 дм³ СО, а чувствительность данной реакции составляет 97 %.

Глава 10. СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ 15 И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

10.1. Общие свойства простых веществ

В группе 15 Периодической системы находятся N, P, As, Sb, Bi. По аналогии с галогенами (элементами группы 17) и халькогенами (элементами группы 16) эти элементы называют *пниктогенами*, что в переводе с греческого означает «удушливый, плохо пахнущий».

Атомам элементов в стабильном состоянии соответствует электронная структура внешнего уровня ns^2np^3 . У атома N, в отличие от атомов остальных элементов группы, на внешнем энергетическом уровне нет свободных *d*-орбиталей, поэтому он может образовать не более четырех ковалентных связей: три — по обменному механизму, одну — по донорно-акцепторному.

У элементов As, Sb, и Bi предвнешний $(n - 1)d$ -подуровень полностью заполнен, у Bi, следующего за лантанидами, кроме того, завершен $4f$ -подуровень.

У элементов группы 15 (табл. 10.1) монотонно возрастают значения атомных радиусов r_a , уменьшаются значения электроотрицательности χ и первой энергии ионизации I_1 , что указывает на усиление металлических свойств: N₂ и P — типичные неметаллы, в подгруппе As — Sb — Bi к металлам относится Bi. Азот в соединениях проявляет все степени окисления от –3 до +5, для P отрицательные степени окисления менее характерны, для элементов подгруппы As стабильность отрицательной степени окисления –3 также уменьшается. Высшая степень окисления +5 наиболее характерна для P.

Таблица 10.1

**Физико-химические свойства атомов и простых веществ
элементов группы 15**

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Радиус атома r_a , нм	0,075	0,106	0,120	0,140	0,146
Первая энергия ионизации I_1 , эВ	14,53	10,49	9,82	8,64	7,29
Электроотрицательность χ	3,07	2,1	2,2	1,82	1,67
Аллотропные модификации	N ₂ , газ	Белый Красный Черный (мет.)	Желтый Серый (мет.) Черный	Серая (мет.) Черная	Серебристо-белый металл
Плотность ρ , г/см ³	—	1,82 (белый) 2,20 (красный) 2,69 (черный)	5,78 (серый)	6,691 (серая)	9,747
Температура, °C:					
плавления $T_{пл}$	−209,71	44,3 (Р _{белый}) 410 (Р _{красный}) (под давлением)	817 (под давлением)	630,89	271,5
кипения $T_{кип}$	−195,6	280 (Р _{белый})	616 сублимируется	1635	1560
Степени окисления	−3, −2, −1, +1, +2, +3, +4, +5	−3, −2, +1, +3, +4, +5	−3, +3, +5	+3, +5	+3, 5
Устойчивость соединений разных степеней окисления	Устойчивость степени окисления (−3) уменьшается →				
	Устойчивость степени окисления (+3) возрастает →				
	Степень окисления (+5) проявляется в оксокислотах N, P, As				
Металлический характер	Металлический характер усиливается от P к Bi →				
Гидриды	NH ₃ , N ₂ H ₄ , HN ₃	PH ₃ , P ₂ H ₄	AsH ₃	SbH ₃	—

Окончание табл. 10.1

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Оксиды	N ₂ O, NO, N ₂ O ₃ , NO ₂ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅	2P ₂ O ₃ ≡ P ₄ O ₆ 2P ₂ O ₅ ≡ P ₄ O ₁₀	As ₂ O ₃ , As ₄ O ₆ (в парах)	Sb ₂ O ₃ , Sb ₄ O ₆ (в парах)	Bi ₂ O ₃
Гидроксиды устойчивые	HNO ₃ HNO ₂	H ₃ PO ₄ HPO ₃	H ₃ AsO ₄ H ₃ AsO ₃	SbO(OH)	Bi(OH) ₃

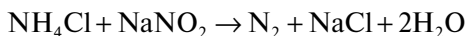
Примечание. Для соединений характерна преимущественно ковалентная связь; в соединениях As присутствует доля металлической связи; в соединениях Bi преобладает металлическая связь.

Элементы группы 15, кроме одинарных σ-связей, образуют двойные (σ + π) и тройные (σ + 2π) связи, наиболее характерные для соединений азота и фосфора.

10.2. Свойства азота и его соединений

Азот в виде простого вещества в природе достаточно распространен, его содержание в воздухе составляет ~78 % (об.); общее содержание N₂ в земной коре ~2,5·10⁻³ % (мас.). Из минералов промышленное значение имеют калиевая (индийская) селитра KNO₃ и натриевая (чилийская) селитра NaNO₃. Азот — биологически важный элемент, входит в состав органических белков, аминокислот, нуклеиновых кислот.

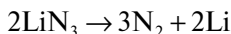
Получение азота. В промышленности азот получают фракционированием (многократное испарение и конденсация) жидкого воздуха в специальных ректификационных колоннах, в верхней части которых собирается жидкий кислород, в нижней — жидкий азот. В лаборатории азот получают реакцией компропорционирования при смешивании NH₄Cl и NaNO₂:



реакцией разложения дихромата аммония (NH₄)₂Cr₂O₇:

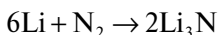


или азида лития



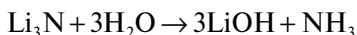
Свойства азота. При обычных условиях азот — бесцветный газ, состоящий из двухатомных молекул N_2 , связанных прочной тройной связью, и имеющий низкие значения температуры плавления и кипения (см. табл. 10.1). Жидкий азот применяется в медицине, пищевой промышленности, технологических операциях в качестве защитной атмосферы, в криохимии для научных исследований.

Азот химически инертен, при обычных температурах он реагирует только с Li с образованием нитрида:



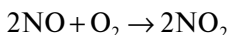
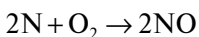
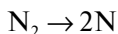
с другими щелочными и щелочноземельными металлами — только при нагревании; при высоких температурах — с Al, Bi, B, Si, образуя нитриды, в которых степень окисления N равна -3 .

Нитриды s-элементов — солеобразные вещества с ионной связью, легко разлагаются водой:

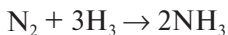


Нитриды p- и d-элементов — соединения с ковалентной (BN , Si_3N_4) или частично металлической (TiN , Ti_3N_2) связью — твердые, тугоплавкие, обладающие металлической проводимостью.

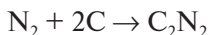
Азот при очень высоких температурах, например, в плазме дугового и грозовых разрядов разлагается на атомы, которые сразу окисляются кислородом воздуха:



С водородом N_2 соединяется при повышенных значениях температуры ($\sim 400^\circ C$) и давлении порядка ~ 30 МПа в присутствии катализатора:



С углеродом при высоких температурах N_2 образует дициан:



Азот непосредственно не соединяется с S и галогенами, но такие соединения получены: S_3N_4 , NF_3 .

Молекулярный N_2 , изоэлектронный молекуле CO, образует комплексы с d-элементами, аналогичные карбонилам, например $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$.

Водородные соединения азота. Кроме аммиака NH_3 , в котором степень окисления азота (N^{3-}), азот образует и другие соедине-

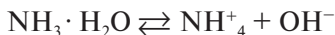
ния с водородом: диамид, или гидразин, N_2H_4 (N^{2-}), гидроксил-амин NH_2OH (N^-), азидоводород HN_3 (N_3^-). Аммиак — газ с резким удушливым запахом, $T_{\text{пл}} = -78^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -33^\circ\text{C}$. Азот в NH_3 находится в sp^3 -гибридизованном состоянии в вершине тригональной пирамиды, имеет несвязывающую электронную пару. Сильно поляризованные атомы Н и большой дипольный момент $\mu = 4,44 \cdot 10^{-30}$ Кл · м приводят к ассоциации молекул в жидком аммиаке, образующих трехмерную сетку. Образование водородных связей и диполь-дипольное взаимодействие обуславливает значительную растворимость NH_3 в воде: 700 объемов NH_3 на 1 объем H_2O при комнатной температуре; молярная концентрация — 17,2 моль/дм³. Аммиак взрывоопасен, пределы взрывоопасных концентраций в воздухе 15...25 % (мас.), в кислороде — 13,5...79 % (мас.).

Молекула NH_3 в жидком состоянии характеризуется способностью отщеплять и присоединять протон подобно воде, т. е. является амфолитом:

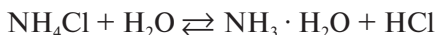


образуя ион аммония NH_4^+ и амид-ион NH_2^- .

Водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ проявляет свойства слабого основания:



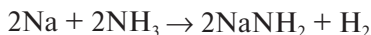
Соли аммония хорошо растворимы в воде, подвергаются гидролизу по катиону:



разлагаются при нагревании ($\sim 250^\circ\text{C}$, температура полного разложения 338°C):



В жидком NH_3 растворяются многие металлы. Растворы щелочных металлов имеют электронную проводимость, окрашены в синий цвет. В растворах в присутствии катализатора протекает окислительно-восстановительная реакция

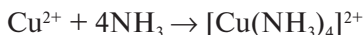


в которой атом щелочного металла является восстановителем, ион H^+ , образующийся при автодиссоциации NH_3 , — окислителем.

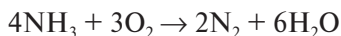
Амиды щелочных металлов при нагревании разлагаются с образованием имидов и аммиака:



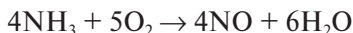
Аммиак, имея несвязывающую электронную пару, образует комплексы с *d*-металлами — аммиакаты:



Аммиак — слабый восстановитель, на воздухе устойчив, но в атмосфере кислорода сгорает с образованием N_2 :



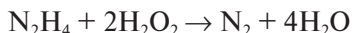
При окислении NH_3 на платинородиевом катализаторе образуется NO:



Эта реакция используется в производстве азотной кислоты.

Гидразин N_2H_4 можно рассматривать как результат замещения одного атома водорода в NH_3 на аминогруппу NH_2^- , его называют также диамидом.

Гидразин N_2H_4 — бесцветная гигроскопичная жидкость ($T_{\text{пл}} = 2^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 113,5^\circ\text{C}$), подобно аммиаку, проявляет основные свойства, довольно сильный восстановитель:



При горении гидразина в кислороде выделяется большое количество теплоты (622 кДж/моль), что позволяет использовать N_2H_4 в качестве компонента ракетного топлива.

Гидроксиламин NH_2OH — неустойчивое соединение, слабое основание, слабый окислитель и восстановитель, при нагревании разлагается со взрывом:



В ряду NH_3 — N_2H_4 — NH_2OH основной характер свойств уменьшается.

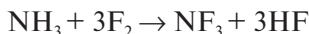
Гидроксиламин используют при производстве синтетических волокон, пестицидов, лекарств.

Карбамид (мочевина) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — конечный продукт белкового обмена в живых организмах. При гидролизе мочевины в почве образуется легко усвояемый растениями азот в виде NH_3 :

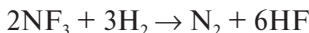


Образующийся NH_3 окисляется оксидом азота (II) до свободного азота. На этой реакции основано применение мочевины для очистки дымовых газов от токсичных оксидов азота двигателей внутреннего сгорания, тепловых электростанций, котельных и т. п.

Соединения с галогенами. Азот с галогенами непосредственно не реагирует. Устойчивым является только NF_3 , который получают по реакции



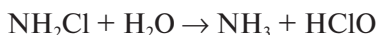
NF_3 — сильный окислитель:



При хлорировании NH_3 образуется монохлорамин NH_2Cl :



Монохлорамин, известный под товарным названием «хлорамин», широко применяется как дезинфицирующее средство благодаря тому, что при гидролизе хлорамина образуется сильный окислитель — хлорноватистая кислота HClO :



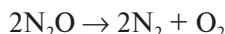
С кислородом азот образует большое количество *оксидов*: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 со степенями окисления от +1 до +5. Атом азота в этих соединениях находится в *sp*- или *sp*²-гибридизованном состоянии, имеет разную энергию и порядок связи, образует σ - и π -связи.

Большинство оксидов азота токсичны, значения устойчивости у них различаются.

Оксид диазота (оксид азота (I), или закись азота, «веселящий газ») N_2O — бесцветный газ ($T_{\text{пл}} = -91^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -89^\circ\text{C}$) со сладковатым вкусом, при малых концентрациях вызывает судорожный смех, при больших дозах — усыпляет, применяется в медицине; N_2O получают медленным разложением нитрата аммония при нагревании:



Оксид азота (I) N_2O не взаимодействует с водой, растворами кислот и щелочей, относится к несолеобразующим оксидам, является достаточно сильным окислителем и слабым восстановителем. При нагревании свыше 600°C разлагается со взрывом:



поэтому поддерживает горение других веществ (в нем вспыхивает тлеющая лучина).

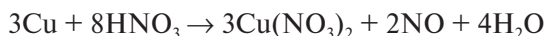
Оксид азота (I) малотоксичен, используется в анестезии и при создании аэрозолей.

Оксид азота (II) NO — бесцветный газ, имеющий температуру плавления и кипения ниже, чем N₂O, неустойчив; при повышенных температуре и давлении легко диспропорционирует:



и легко окисляется до NO₂ кислородом воздуха.

В лаборатории его получают действием разбавленной азотной кислоты на медь:



В промышленности оксид азота (II) получают каталитическим окислением аммиака как промежуточный продукт в производстве азотной кислоты. Оксид азота (II) — несолеобразующий оксид, проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства, причем восстановительные свойства выражены больше.

Молекула NO относительно легко теряет электрон, превращаясь в прочный катион нитрозила NO⁺, изоэлектронный молекулам N₂ и CO. Молекула NO в комплексных соединениях часто является лигандом — [Fe(H₂O)₅NO]SO₄ (сульфат нитрозилпентаакважелеза (II)), участвует в биологических процессах, регулирует тонус сосудов, влияет на рост и развитие живых организмов.

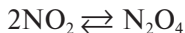
Оксид азота (III) N₂O₃ неустойчив и частично диспропорционирует:



С водой N₂O₃ реагирует, образуя азотистую кислоту HNO₂:

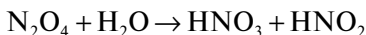


Оксиды азота (IV) NO₂ и N₂O₄ существуют в виде равновесной смеси:

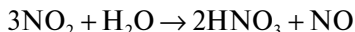


При температуре ниже $T_{\text{пл}} = -12,8^\circ\text{C}$ в смеси преобладает N₂O₄ — твердое бесцветное вещество. С повышением температуры появляется коричневая окраска, характерная для газообразного диоксида NO₂. При температуре кипения жидкая фаза содержит 0,1 % (мас.) NO₂, газовая фаза — около 16 % (об.). С повышением температуры содержание мономера в газовой фазе увеличивается, достигая 99 % (об.) при 135 °C. Обе формы оксида азота (IV) хорошо растворимы в воде, в которой диспропорционируют:

при низких температурах



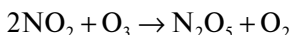
при комнатной и более высокой температуре



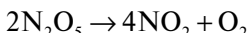
Диоксид NO_2 — сильный окислитель, окисляет С, S, многие металлы, хлороводород:



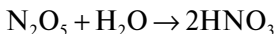
Диоксид NO_2 окисляется озоном до пентаоксида диазота N_2O_5 :



Пентаоксид диазота N_2O_5 — очень сильный окислитель, пре-восходящий азотную кислоту, при комнатной температуре само-произвольно разлагается:



Пентаоксид диазота при растворении в воде образует азотную кислоту:



Азот образует несколько *кислородсодержащих кислот* с разной устойчивостью, не все они выделены в свободном состоянии, но соли их получены (табл. 10.2).

Таблица 10.2

Кислородсодержащие соединения азота

Оксид	Кислота		Соль	
	Формула	Название	Формула	Название
N_2O	$(\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)$	Азотноватистая	$\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Гипонитрит калия
NO	$(\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4)$	Нитроксидовая	$\text{K}_4\text{N}_2\text{O}_4$	Нитроксилат калия
N_2O_3	HNO_2	Азотистая	KNO_2	Нитрит калия
$\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$	Смесь кислот HNO_2 и HNO_3	Азотистая и азотная	KNO_3	Нитрат калия
N_2O_5	HNO_3	Азотная	KNO_3	Нитрат калия

Примечание. Кислоты $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ и $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ в свободном виде не выделены.

Наиболее устойчивые кислоты — HNO_2 и HNO_3 .

Азотистая кислота HNO_2 — слабая кислота, проявляет окислительные и восстановительные свойства; ее соли в водных растворах подвергаются гидролизу.

Азотная кислота HNO_3 — сильная кислота, проявляет свойства сильного окислителя, ее продуктами восстановления являются соединения азота со степенью окисления от +4 до –3. Азотная кислота при нагревании окисляет многие неметаллы:



При взаимодействии HNO_3 с металлами часто образуется смесь продуктов, состав которой определяется в основном природой металла и концентрацией кислоты:



Доказано, что при взаимодействии 10...20%-ной азотной кислоты с Mn и Mg образуются газовые смеси (H_2 , N_2 , N_2O , NO), в которых содержится до 80 % H_2 .

В холодной концентрированной кислоте (концентрация выше 60 %) HNO_3 не растворяются Fe, Al, Co, Ni, Cr, Au, Pt. Нагревание и разбавление HNO_3 приводит к растворению этих металлов, кроме Au и Pt, которые растворяются только в смеси HNO_3 и HCl — «царской водке».

Соединения азота токсичны, допустимое общее содержание оксидов азота в воздухе составляет 5 мг/м³, смертельная доза нитратов для человека — 8...15 г, допустимое содержание нитратов в овощах и фруктах — 60 мг/кг. Непосредственное попадание нитратов и нитритов в пищевые продукты происходит из-за избыточного внесения азотных удобрений в почву. Нитрат-ионы восстанавливаются в организме человека до нитрит-ионов, которые обладают канцерогенными свойствами.

Серьезные экологические проблемы связаны с оксидами азота, основная часть которых поступает в атмосферу от автотранспорта и тепловых электростанций. Увеличение их содержания в атмосфере приводит к образованию в ней азотной кислоты, в результате выпадают осадки в виде кислотных дождей.

10.3. Свойства фосфора и его соединений

Фосфор в земной коре находится в виде фосфатов, общее его содержание в природе — $9,4 \cdot 10^{-2}$ % (мас.); основные минералы — фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатиты: гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Фосфор необходим живым организмам, он входит в состав костей, мышц, мозга. В организме человека содержится около 1,5 кг фосфора, из них 1,4 кг приходится на кости, состоящие из гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, зубная эмаль состоит из фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Суточная потребность в фосфоре составляет 0,8...1,0 г.

Известны 11 модификаций фосфора. Наиболее изучены белый, красный и черный фосфор.

Белый фосфор — слегка желтоватое вещество, мягкое, воскообразное, $T_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 257^\circ\text{C}$, имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы P_4 . Белый фосфор — очень ядовитое вещество (ПДК для воздуха — $1 \cdot 10^{-3}$ мг/м³), самовозгорается при $T = 40^\circ\text{C}$, вызывает сильные ожоги, растворяется в жировой ткани, хорошо растворим в неполярных растворителях (например сероуглероде CS_2). Химически активен, на свету превращается в красный фосфор.

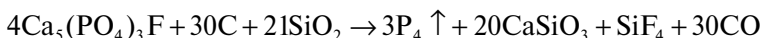
Красный фосфор — темно-красное малолетучее вещество, состоит из связанных между собой бесконечных молекулярных цепей, образующихся при размыкании тетраэдров. Красный фосфор химически устойчивее белого, нерастворим в неполярных растворителях, воспламеняется при $T = 210^\circ\text{C}$, почти не ядовит.

Черный фосфор имеет графитоподобную (слоистую) структуру, химически малоактивен, не ядовит, воспламеняется при $T = 500^\circ\text{C}$.

Белый фосфор при длительном нагревании в условиях атмосферного давления без доступа воздуха переходит в красный фосфор; при высоком давлении — в черный фосфор.

Белый фосфор светится в темноте, это явление получило название фосфоресценции. В газообразном состоянии фосфор образует молекулы P_4 .

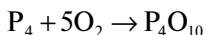
Получение фосфора. Белый фосфор получают восстановлением фосфорита или апатита коксом в присутствии песка при $T = 1500^\circ\text{C}$:



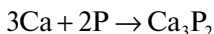
Пары фосфора конденсируют под водой для предотвращения окисления.

Химические свойства фосфора. Белый и красный фосфор непосредственно реагирует с O_2 , S, галогенами, многими металлами. При сильном нагревании фосфор реагирует с Si (1000 °C), N_2 (2000 °C), непосредственно с H_2 не соединяется.

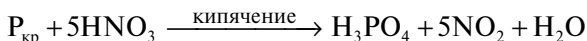
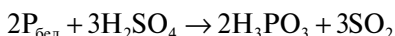
При горении фосфора образуется оксид P_4O_{10} :



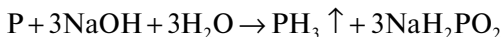
В результате взаимодействия щелочных и щелочноземельных металлов образуются фосфи́ды, которые разлагаются водой с образованием фосфина:



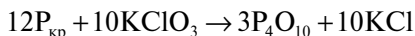
В обычных условиях фосфор не реагирует с водой и растворами слабых кислот, но растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах при нагревании:



В концентрированной щелочи белый фосфор растворяется с образованием фосфина PH_3 и гипофосфита натрия NaH_2PO_2 :



Красный фосфор используют в производстве спичек, его в смеси с железным суриком, сульфидом сурьмы и клеем наносят на боковую поверхность спичечного коробка. На головку спички наносят смесь, содержащую бертолетову соль, серу, мелко раздробленное стекло и клей. При трении головки о коробок фосфор воспламеняется, поджигает состав головки за счет экзотермической реакции



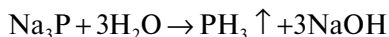
в результате которой загорается и деревянная спичка.

В своих соединениях фосфор проявляет степени окисления -3 , -2 , $+1$, $+3$, $+4$, $+5$.

С водородом фосфор образует два малоустойчивых соединения: фосфин PH_3 и дифосфин P_2H_4 . Фосфин — бесцветный газ, с запахом тухлой рыбы, $T_{\text{кип}} = -87,4$ °C; дифосфин — бесцветная летучая жидкость, $T_{\text{пл}} = -99$ °C, $T_{\text{кип}} = 65,2$ °C.

Молекула PH_3 имеет форму тригональной пирамиды подобно молекуле NH_3 , однако валентный угол $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ (94°) меньше угла $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ (107°). Электрический дипольный момент PH_3 невелик ($1,9 \cdot 10^{-30}$ Кл · м) по сравнению с NH_3 ($4,9 \cdot 10^{-30}$ Кл · м) поэтому фосфин малорастворим в воде, возгорается на воздухе с образованием оксида P_4O_{10} .

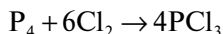
Простейшие способы получения PH_3 : либо путем гидролиза фосфидов щелочных металлов



либо нагреванием белого фосфора в концентрированной щелочи.

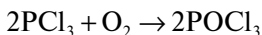
С галогенами фосфор, в отличие от азота, образует два ряда галогенидов: PHal_3 и PHal_5 , где $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Тригалогениды PHal_3 получают синтезом простых веществ при недостатке галогена:

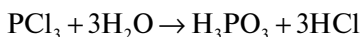


Молекулы PHal_3 имеют форму тригональных пирамид, валентные орбитали атома Р находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. При обычных условиях PF_3 — бесцветный газ, PCl_3 и PBr_3 — бесцветные жидкости, PI_3 — красные кристаллы.

Кислород окисляет тригалогениды до оксотригалогенидов:

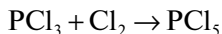
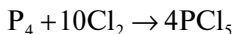


Тригалогениды гидролизуются с образованием *фосфористой* (или *фосфоновой*) кислоты H_3PO_3 :



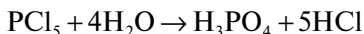
Фосфористая кислота — двуосновная кислота, ее обычно записывают в виде $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$.

Пентагалогениды получают прямым синтезом элементов в избытке галогена или галогенированием тригалогенидов:

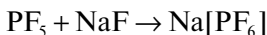


Молекулы пентагалогенидов фосфора в жидком и газообразном состоянии имеют форму тригональной бипирамиды, валентные орбитали атома Р находятся в состоянии sp^3d -гибридизации.

При гидролизе пентагалогенидов образуется *ортофосфорная кислота* H_3PO_4 :



При взаимодействии PF_5 с фторидами металлов образуются комплексные соединения — гексафторофосфаты, соли гексафторфосфорной кислоты $\text{H}[\text{PF}_6]$:

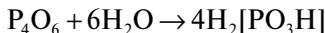


Галогениды фосфора — токсичные вещества, используются для получения пестицидов.

Важнейшие оксиды фосфора — P_2O_3 и P_2O_5 — в твердом и газообразном состояниях существуют в виде димеров. Оксиду фосфора (III) отвечает состав P_4O_6 — гексаоксид тетрафосфора (III), оксиду фосфора (V) P_4O_{10} — декаоксид тетрафосфора (V).

В уравнениях реакций оксиды фосфора часто записывают не в виде димеров, соответствующих их реальному существованию, а в виде мономеров P_2O_3 и P_2O_5 , существующих при высоких температурах. Оба оксида фосфора бесцветны, летучи, очень гигроскопичны, являются ангидридами кислот.

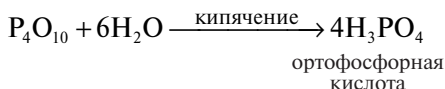
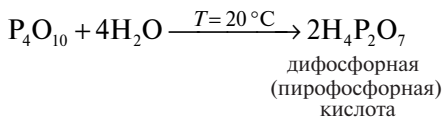
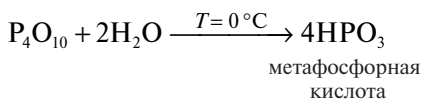
Оксид фосфора (III), или фосфористый ангидрид P_4O_6 , образуется при медленном окислении белого фосфора и недостатке кислорода, ему отвечает двуосновная *фосфористая кислота* $\text{H}_3\text{PO}_3 \equiv \text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$:



Соли фосфористой кислоты называются *фосфитами*, они плохо растворяются в воде.

Оксид фосфора (V), или фосфорный ангидрид P_4O_{10} , чрезвычайно гигроскопичен, используется как эффективное дегидратирующее вещество для осушения твердых и газообразных веществ. Известно несколько модификаций этого оксида.

Оксид фосфора (V) при взаимодействии с водой, в зависимости от условий, прежде всего температуры, образует разные кислоты:



При нагревании ортофосфорной кислоты (обычно ее называют просто фосфорной) процесс обезвоживания идет в обратном направлении с образованием ди- и метафосфорной кислот, но крайне медленно, поэтому кислоты можно выделить в свободном состоянии.

Известно много *кислородсодержащих кислот фосфора*, среди которых одни имеют молекулярное строение, другие — полимерное. Во всех этих кислотах атом Р находится в центре тетраэдра, образованного как атомами О, так и атомами Н (рис. 10.1).

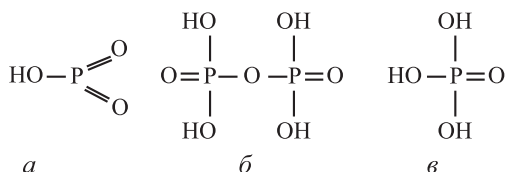


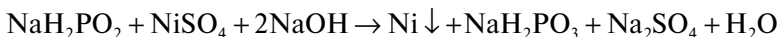
Рис. 10.1. Структурные формулы кислот:

a — метафосфорная HPO₃; *б* — дифосфорная H₄P₂O₇;
в — ортофосфорная H₃PO₄

Кислородсодержащие кислоты фосфора по структуре и свойствам можно подразделить на *две группы*.

К **1-й группе** относятся кислоты, в которых степень окисления Р меньше +5, они содержат связи Р—Н или Р—Р, атом Н, непосредственно связанный с атомом Р, не способным к замещению.

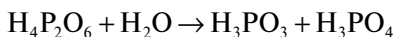
Фосфорноватистая кислота H₃PO₂ ≡ Н[Р(О₂Н)₂] характеризуется степенью окисления фосфора +1, является одноосновной кислотой средней силы. Соли фосфорноватистой (или *гипофосфористой*) кислоты — гипофосфиты — относятся к сильным восстановителям. Гипофосфит натрия NaH₂PO₂ используется в качестве восстановителя Ni(II) при химическом никелировании металлических поверхностей:



Фосфористая кислота H₃PO₃ ≡ Н₂[Р(О₃Н)] — слабая двухосновная кислота, степень окисления фосфора в которой +3, образует два типа солей: средние (фосфиты ЭНР(О₃)) и кислые (гидрофосфиты ЭН₂Р(О₃), Э — щелочной металл). Соли фосфористой кислоты также проявляют восстановительные свойства, хотя и более слабые по сравнению с гипофосфитами:



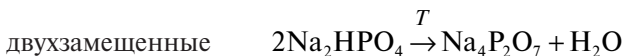
Фосфорноватая (гипофосфорная) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ — четырехосновная кислота средней силы, степень окисления фосфора в которой +4, имеется связь P—P, малоустойчива, при нагревании диспропорционирует:



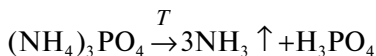
Соли фосфорноватой кислоты — гипофосфаты — проявляют слабые восстановительные свойства, например, при взаимодействии с KMnO_4 .

Ко **2-й группе** относятся кислоты, в которых степень окисления фосфора равна +5, они содержат связи P—OH или P—O—P и состоят из тетраэдров PO_4^{3-} .

Ортофосфорная (или фосфорная) кислота H_3PO_4 — трехосновная кислота средней силы, степень окисления фосфора +5; H_3PO_4 — бесцветное твердое вещество ($T_{\text{пл}} = 42^\circ\text{C}$), которое теряет твердость на воздухе, смешивается с водой в любых соотношениях. Концентрированные растворы H_3PO_4 (~80 %, мас.) представляют собой вязкие сиропы. Ортофосфорная кислота образует три типа солей: средние фосфаты $\text{Э}_3\text{PO}_4$, гидрофосфаты $\text{Э}_2\text{HPO}_4$, дигидрофосфаты $\text{ЭН}_2\text{PO}_4$ (Э — щелочной металл). В водных растворах H_3PO_4 и ее соли не проявляют окислительно-восстановительных свойств. Фосфаты при нагревании разлагаются, например:



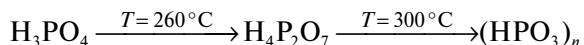
Из трехзамещенных фосфатов разлагается только $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$:



Все соли ортофосфорной кислоты в водной среде подвергаются гидролизу; однозамещенные фосфаты имеют кислую реакцию, двухзамещенные — слабощелочную, трехзамещенные (просто фосфаты) — щелочную.

Полифосфорные кислоты. В концентрированных растворах тетраэдры PO_4^{3-} соединяются общими вершинами, образуя полифосфорные кислоты линейного или циклического строения, общая формула *линейных полифосфорных кислот* $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, простейшая из них — пиропосфорная (или дифосфорная) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. *Циклические полифосфорные (или полиметафосфорные) кис-*

лоты имеют общую формулу $(\text{HPO}_3)_n$. Полифосфорные кислоты образуются в процессе дегидратации при нагревании концентрированных растворов H_3PO_4 :



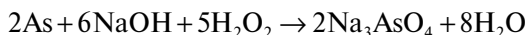
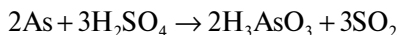
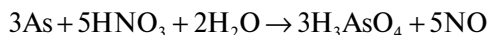
При дальнейшем разбавлении водных растворов полифосфорных кислот они превращаются в ортофосфорную кислоту H_3PO_4 .

Наибольшее практическое значение имеют соли, которые ортофосфорная кислота образует с ионами NH_4^+ , K^+ и Ca^+ . Они входят в состав удобрений, моющих средств, пищевых дрожжей. Внутри клеток живых организмов действует фосфатная буферная система, состоящая из KH_2PO_4 и K_2HPO_4 , в межклеточной жидкости — из NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

Соли полифосфорных кислот используются в производстве цемента, жидких моющих средств, в текстильной и пищевой промышленности, для нанесения покрытий на керамику и металлы.

10.4. Подгруппа мышьяка

Мышьяк в природе встречается в основном в виде сульфидов (As_4S_4 , As_2S_3 , FeAsS), имеет несколько аллотропных модификаций. При быстром охлаждении пара, состоящего из молекул As_4 , образуется неметаллический желтый мышьяк, изоморфный белому фосфору. Желтый мышьяк при действии света и слабом нагревании переходит в серый мышьяк, обладающий полупроводниковыми свойствами и внешне напоминающий металл, хотя и очень хрупкий. Серый мышьяк устойчив по отношению к воздуху и воде, растворяется в концентрированных кислотах HNO_3 и H_2SO_4 и щелочах при наличии окислителя:



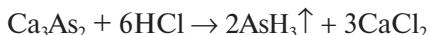
В своих соединениях мышьяк проявляет степени окисления -3 , $+3$, $+5$.

В промышленности мышьяк получают обжигом сульфидных руд с последующим восстановлением углеродом или разложением арсенипирита FeAsS при нагревании в вакууме или в инертном газе:

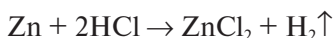
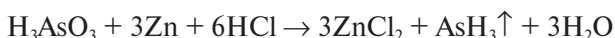


Серый мышьяк химически более активен, чем его электронные аналоги азот и фосфор, он соединяется при нагревании с галогенами, кислородом, серой.

Соединения с водородом. Мышьяк непосредственно с H_2 не соединяется, гидрид мышьяка — арсин AsH_3 — получается, например, из арсенидов:



Арсин образуется при восстановлении его соединений активными металлами. На этой особенности основана реакция Марша, используемая для обнаружения следов As. Для выявления в пробе примеси As в исследуемый раствор вводят металлический Zn и по каплям приливают HCl. Затем полученную газовую смесь пропускают через нагретую кварцевую трубку с капиллярным сужением, на которой при наличии в образце As образуется блестящий черный налет, так называемое *мышьяковое зеркало*, в результате протекания следующих реакций:



Чувствительность метода велика, что позволяет определять содержание As порядка $7 \cdot 10^{-7}$ г.

Молекула AsH_3 имеет пирамидальную структуру с атомом As в вершине и атомами H в основании, причем угол H—As—H близок к прямому (92°), что можно рассматривать как отсутствие гибридизации валентных орбиталей атома As.

Мышьяк образует два оксида:

As_2O_3 — мышьяковистый ангидрид (белый мышьяк) — белый порошок, сладковатый на вкус, хорошо растворяется в воде, образуя $HAsO_2$ — метамышьяковистую кислоту, очень нестойкую. Ей отвечают соли — арсениды;

As_2O_5 — мышьяковый ангидрид, образует мышьяковую кислоту H_3AsO_4 , среднюю по силе, напоминающую по свойствам ортофосфорную кислоту. Соли H_3AsO_4 — арсенаты, которые похожи на фосфаты.

Со фтором и хлором мышьяк образует два ряда *галогенидов*: тригалогениды $AsHal_3$ и пентагалогениды $AsHal_5$, легколетучие неустойчивые вещества.

Мышьяк применяется в металлургии как легирующий компонент, увеличивающий твердость сплавов, в полупроводниковой технике — для получения полупроводниковых соединений типа GaAs, InAs.

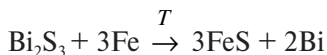
Все соединения As очень ядовиты, ПДК AsH₃ для воздуха — $2 \cdot 10^{-3}$ мг/м³.

Смертельная для человека доза As₂O₃ составляет 20...300 мг. Мышьяк содержится в большинстве пищевых продуктов, с дневным рационом человек получает до 1 мг As. Содержание As в продуктах, мг/кг: сырые овощи — 0,007; сухие овощи — 0,03; моллюски, раки — до 40; табак — до 40 (курильщик получает до 100 мкг в сутки).

Противоядием при отравлении мышьяком служит молоко — As образует с казеином нерастворимое соединение, не всасывающееся в кровь.

Сурьма Sb и висмут Bi в природе встречаются редко, в земной коре содержится, % (мас.): $4 \cdot 10^{-5}$ Sb, $2 \cdot 10^{-5}$ Bi. В природе они чаще всего сопутствуют другим металлам в полиметаллических рудах. Главными минералами, содержащими Sb и Bi, являются сурьмяный блеск Sb₂S₃ и висмутовый блеск Bi₂S₃.

Получению Sb и Bi предшествует выделение из руды их сульфидов, затем окисление серы и восстановление полученных оксидов или сульфидов железом:



В свободном виде Sb и Bi имеют металлический блеск, но кристаллы их очень хрупки, легко измельчаются при истирании или ударе. По физическим свойствам Sb и Bi не могут применяться как конструкционные материалы, но их используют для улучшения свойств сплавов.

Добавки Sb к мягким металлам — олову и свинцу — повышают их твердость и устойчивость в кислотах. Сплав «хартблей» на основе Pb с добавкой Sb обладает повышенной твердостью. Из такого сплава отливают решетчатые пластины для свинцовых аккумуляторов. Сплавы, используемые в полиграфии для высокой печати, должны иметь невысокую температуру плавления и большую твердость, обеспечивающую возможно большее количество оттисков, такие сплавы содержат до 20 % Sb. Особенно ценны эти металлы для создания легкоплавких сплавов, так как они образуют эвтектики с другими металлами, значительно понижая их температуру плавления.

Сплав, известный как сплав Вуда, содержит, % (мас.): 50 Вi; 25 Pb; 12,5 Sn; 12,5 Cd, плавится при температуре 60,5 °С. Легкоплавкие сплавы необходимы для создания предохранительных систем, сигнализирующих о возникновении пожара, они также используются как припои при пайке металлов. Из сплава висмута и цезия изготавливают фотокатоды, очень чувствительные в видимой части спектра, сплав висмута с оловом и индием устойчив к коррозии. Сурьма с оловом образует антифрикционные сплавы — баббиты, которыми заливают подшипники скольжения.

Со многими металлами Sb и Вi образуют интерметаллические соединения, многие из них обладают хорошими полупроводниковыми свойствами (InSb, GaSb) и находят широкое применение в электронике. Для электроники требуется очень высокая чистота металлов, поэтому они подвергаются дополнительной специальной очистке. Сами по себе Sb и Вi обладают сравнительно малой электрической проводимостью.

Металлическая сурьма используется как катализатор, из нее изготавливают электроды для измерения pH растворов. Соединения Sb применяют в производстве спичек, стекла, керамики, красителей, в фармацевтической промышленности.

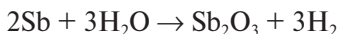
Висмут применяют как теплоноситель и растворитель урана в ядерной энергетике. В магнитном поле изменяется электрическое сопротивление металлического висмута, поэтому его используют в приборах для измерения напряженности магнитных полей.

Известны четыре аллотропные модификации сурьмы, из которых одна неметаллическая (желтая сурьма) и три металлические: две неустойчивые (черная сурьма и взрывчатая сурьма), одна устойчивая (серая сурьма). Серая сурьма — металлическая модификация — представляет собой серебристо-белое вещество с голубоватым оттенком, очень хрупкое, диамагнитное. Серая сурьма плохо проводит ток, обладает фотоэлектрическими свойствами.

Висмут представляет собой серебристо-белый блестящий металл с красноватым отливом, обладает лучшими по сравнению с сурьмой пластическими свойствами, его можно обрабатывать давлением. Висмут — первый металл, который был получен в виде монокристаллов. Тепло- и электропроводность металлического висмута невелики.

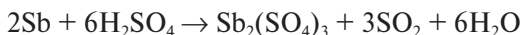
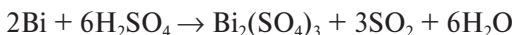
В ряду стандартных электродных потенциалов оба металла стоят после водорода, они устойчивы по отношению к воде и воз-

духу в обычных условиях, но пары воды при высокой температуре (750...8000 °С) окисляют их до $\text{Э}_2\text{O}_3$:



Сурьма и висмут не растворяются в HCl и разбавленной H_2SO_4 , так как в ряду активности стоят после водорода, но реагируют с окисляющими кислотами (HNO_3) и концентрированной H_2SO_4 .

В концентрированной H_2SO_4 , нагретой до 80...90 °С, оба металла образуют сульфаты:



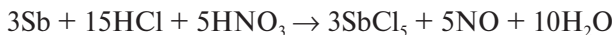
В концентрированной HNO_3 висмут пассивируется; при нагревании или разбавлении он растворяется, образуя нитрат, т. е. ведет себя как типичный металл:



Сурьма, реагируя с HNO_3 , проявляет неметаллический характер, образуя метасурьмяную кислоту HSbO_3 :



Оба металла растворяются в «царской водке», образуя хлориды разной степени окисления:



При нагревании на воздухе металлы окисляются с образованием оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$. Оксид Sb_2O_5 может быть получен в среде озонированного кислорода, оксид Bi_2O_5 неизвестен. Сурьма легко реагирует с галогенами, образуя три- и пентагалогениды (SbHal_3 , SbHal_5 , где Hal — F, Cl, Br), с иодом она образует трийодид SbI_3 .

Висмут реагирует с галогенами при нагревании, образуя тригалогениды — BiHal_3 . При нагревании сурьма реагирует с S, As и P, висмут — с S и As.

Сурьма и висмут проявляют степень окисления —3 в солеподобных соединениях с s-металлами, например, в составе стибиды (или антимонида) калия K_3Sb , висмутида магния Mg_3Bi_2 . С менее активными металлами сурьма и висмут образуют интерметаллические соединения, обладающие металлической проводимостью, или сплавы.

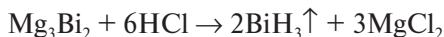
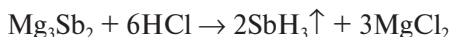
Сурьма проявляет металлические и неметаллические свойства, образуя катионы Sb^{3+} , SbO^+ , Sb^{5+} , SbO^{2+} и анионы $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SbHal}_5]^{2-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, $[\text{SbHal}_7]^{2-}$, где Hal — F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Катионы Sb^{3+} и Sb^{5+} существуют в сильно кислых растворах или неводной среде. В водных растворах они полностью гидролизуются, образуя смеси оксо- и гидроксоформ, например $\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$.

Наряду с многочисленными соединениями Sb(III) и Sb(V) существует и небольшое количество соединений Sb(IV). Некоторые соединения сурьмы амфотерны.

У висмута преобладает металлический характер свойств, для него наиболее устойчивы соединения Bi(III), хотя он образует также одно-, двух-, четырех- и пятивалентные соединения. Известно большое количество соединений Bi(III), в которых он может находиться в виде катионов Bi^{3+} , BiO^+ , BiOH^{2+} или анионов $[\text{BiHal}_4]^-$, $[\text{BiHal}_5]^{2-}$, $[\text{BiHal}_6]^{3-}$, где Hal — I^- , Br^- , Cl^- . Катион Bi^{3+} существует только в очень кислой среде ($\text{pH} \approx 0$), при гидролизе выделяют плохорастворимые основные соли, содержащие катион висмута BiO^+ или BiOH^{2+} : BiONO_3 , BiOCl и др.

Гидриды сурьмы и висмута (III) SbH_3 , BiH_3 — газообразные и очень неустойчивые соединения. Строение гидридов приближается к строению аммиака, но полярность связей значительно меньше.

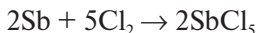
Для соединений SbH_3 дипольный момент $\mu = 0,4 \cdot 10^{-30}$ Кл · м, для BiH_3 — $0,2 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (против NH_3 — $4,86 \cdot 10^{-30}$). Получаются они в основном косвенным путем при обработке соляной кислотой сплавов активных металлов, содержащих Sb и Bi:



Сурьмянистый водород, или стибин, SbH_3 представляет собой бесцветный газ с неприятным запахом, токсичный, в 4,32 раза тяжелее воздуха, плохо растворимый в воде, легко разлагающийся при нагревании. Смесь четырех объемов SbH_3 и трех объемов O_2 взрывается от искры или при нагревании до 200°C .

Висмутин BiH_3 еще более неустойчив, он медленно разлагается даже при обычной температуре.

Галогениды образуются непосредственным соединением компонентов: порошок сурьмы воспламеняется в газообразном хлоре:



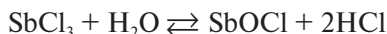
Пентахлорид сурьмы используется в органическом синтезе при хлорировании органических соединений; при этом он проявляет свойства окислителя:



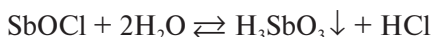
Со фтором образуются пентафториды SbF_5 и BiF_5 . Наиболее устойчивы трихлориды сурьмы и висмута. Например, SbCl_3 можно получить восстановлением SbCl_5 металлической сурьмой:



При гидролизе трихлорида сурьмы образуется оксохлорид SbOCl :



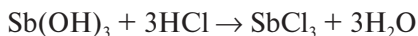
при дальнейшем гидролизе — ортосурьмянистая кислота H_3SbO_3 :



Гидролиз SbCl_3 — процесс обратимый, и осадок вновь переходит в раствор при увеличении концентрации HCl .

Галогениды висмута — типичные соли, гидролиз их протекает аналогично гидролизу галогенидов сурьмы.

Оксиды получают непосредственно при нагревании металлов в кислороде. Оксиды Sb_2O_3 и Bi_2O_3 в воде нерастворимы, их гидроксиды получают, действуя щелочью на растворы солей. Гидроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — амфотерное основание:



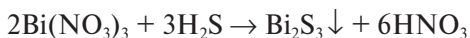
Для $\text{Bi}(\text{OH})_3$ характерны основные свойства, он практически не проявляет кислотных свойств, незначительно растворяется в концентрированных щелочах. Соли $\text{Bi}(\text{III})$ менее гидролизваны в растворе по сравнению с солями $\text{Sb}(\text{III})$.

Высшие оксиды сурьмы и висмута значительно менее устойчивы. Так, Bi_2O_5 легко разлагается на Bi_2O_3 и Bi . Выпадающий при воздействии концентрированной HNO_3 на Sb белый осадок гидратированного оксида $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ нерастворим в воде и является слабой кислотой. Оксид сурьмы (V) в кислой среде является сильным окислителем:

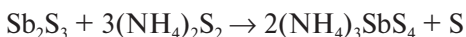


Сульфиды устойчивы (природные соединения) и соответствуют степени окисления +3. Высший сульфид образует только сурьма — Sb_2S_5 .

Сульфиды, отвечающие степени окисления +3, обычно получают непосредственным соединением элементов или при пропускании сероводорода через подкисленные растворы соединений Sb(III) и Bi(III) :



Свежеосажденный сульфид сурьмы Sb_2S_3 легко растворяется в сульфидах и дисульфидах щелочных металлов и аммония с образованием тиосолей и окислением до Sb(V) :



Тиоантимонаты щелочных металлов растворимы в воде, а при подкислении разлагаются с выделением сульфида сурьмы:



Сульфид висмута Bi_2S_3 с водными растворами сульфидов, дисульфидов и щелочей не взаимодействует.

Сурьма, висмут и особенно их соединения — токсичные вещества, они загрязняют окружающую среду, так как предприятия цветной металлургии не полностью улавливают пыль, образующуюся при обжиге сульфидных руд. Источником загрязнения также являются примеси этих элементов в азотных и фосфорных удобрениях.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Объясните, как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений N, P, As, Sb и Bi в степени окисления +3. Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

2. Выходящий из заводских труб дым состоит из газов: CO_2 , CO, H_2O , O_2 , NO. В верхней части столб дыма прозрачен, а в нижней имеет оранжевую окраску. Объясните наблюдаемое явление. Ответ подтвердите уравнениями соответствующих реакций.

3. Напишите уравнения реакций следующих превращений, укажите условия их протекания:



4. В результате взаимодействия каких веществ образовались следующие продукты реакции:

- а) ... $\rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$
б) ... $\rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
в) ... $\rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
г) ... $\rightarrow 2\text{SbCl}_3 + 2\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
д) ... $\rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}?$

5. Доля азота в воздухе составляет 78 % (об.). Определите массу N_2 в комнате объемом 40 м^3 при обычном атмосферном давлении и температуре 23°C .

6. Для защиты от насекомых-вредителей в качестве инсектицидных препаратов используют смесь гидроарсената натрия и гидроарсената свинца, взятых в равных соотношениях. Рассчитайте массу 40%-ного раствора мышьяковистой кислоты, которая потребуется для получения 150 г такой смеси. Какую площадь можно обработать этим препаратом, если допускается содержание $0,2 \text{ г}$ ионов Pb^{2+} на $0,01 \text{ га}$?

7. Дигидрофосфат натрия, используемый в качестве удобрения, можно получить взаимодействием оксида фосфора (V) и NaOH . При каком соотношении количеств указанных веществ (моль) образуется дигидрофосфат натрия: а) 1:2; б) 1:4; в) 1:6; г) 1:8?

8. Определите, может ли аммиак, попавший при вдохе испарений нашатырного спирта $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вызвать ожог слизистой оболочки носоглотки, если площадь слизистой оболочки 35 см^2 , время вдоха 4 с , скорость распада спирта $0,1 \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$. Потери NH_3 при выдыхании составляют 60 %, а ПДК для NH_3 — $0,0024 \text{ моль}/\text{см}^3$.

9. При стирке белых тканей рекомендуется использовать состав «Тринатрийфосфат», который содержит 97 % ортофосфата натрия и 3 % гидроортофосфата натрия. Какое количество (г) ортофосфорной кислоты надо взять для получения упаковки данного состава массой 400 г , если доля выхода по реакции нейтрализации 89 %?

10. При окрашивании тканей в домашних условиях необходимо соблюдать осторожность, так как при этом образуется мышьяковая кислота в результате взаимодействия оксида мышьяка (III) с атомарным кислородом и водой³.

Определите, какое количество (г) кислоты получается из 6 моль оксида мышьяка (III), если выход кислоты составляет 65 %.

³ Сёмин А.Н. Советы домашнему мастеру. Свердловск: Уральский рабочий, 1991.

Глава 11. СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ 16 И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

11.1. Общие свойства простых веществ

В группе 16 Периодической системы находятся такие элементы, как O, S, Se, Te, Po. Общее название элементов S, Se и Te — *халькогены*. В табл. 11.1 приведены некоторые свойства атомов и простых веществ элементов группы 16.

Таблица 11.1

Физико-химические свойства атомов и простых веществ элементов группы 16

Свойство	O	S	Se	Te
Радиус атома r_a , нм	0,073	0,102	0,116	0,136
Первая энергия ионизации I_1 , эВ	13,62	10,36	9,75	9,01
Электроотрицательность χ	3,5	2,6	2,48	2,01
Аллотропные модификации	O ₂ , O ₃ газы	Ромбическая Моноклинная	Моноклинная ромбодрическая	Ромбодрическая
Кристаллическая решетка	—	Молекулярная ромбическая	Цепная молекулярная гексагональная	
Плотность ρ , г/см ³	—	2,07	4,79	6,24
Температура, °C: плавления $T_{пл}$, кипения $T_{кип}$	-218,2 -182,81	113 444,82	217 685	449,7 990
Степени окисления	-2	-2 +4 +6	-2 +4 +6	-2 +4 +6
Устойчивость соединений разных степеней окисления	Устойчивость степени окисления (-2) <i>уменьшается</i> →			
	Устойчивость степени окисления (+4) <i>возрастает</i> →			
	Устойчивость степени окисления (+6) <i>уменьшается</i> →			
Соединения с водородом	H ₂ O, H ₂ O ₂	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Оксиды	—	SO ₂ , SO ₃	SeO ₂ , SeO ₃	TeO ₂ , TeO ₃
Гидроксиды	—	H ₂ SO ₃ , H ₂ SO ₄	H ₂ SeO ₃ , H ₂ SeO ₄	H ₆ TeO ₆ , H ₂ TeO ₃

Примечание. Химическая связь во всех соединениях ковалентная; в соединениях Se и Te присутствует доля металлической связи.

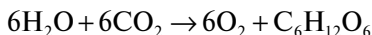
Электронная структура *p*-элементов группы 16 — ns^2np^4 , в стабильном состоянии они имеют два неспаренных электрона, в возбужденном — шесть, за исключением кислорода. Кислород не может переходить в возбужденное состояние, так как не имеет *d*-орбиталей, поэтому в своих соединениях он проявляет преимущественно степень окисления -2 , тогда как остальные элементы проявляют переменную степень окисления от -2 до $+6$.

В природе эти элементы встречаются в основном в виде соединений: сульфидов, селенидов, теллуридов.

Полоний Ро был открыт П. Кюри и М. Склодовской-Кюри и назван в честь Польши, родины М. Склодовской-Кюри. Полоний присутствует в урановых и ториевых рудах в незначительных количествах, имеет много изотопов, обладающих радиоактивными свойствами, очень токсичен. Получают его также в ядерных реакторах путем облучения $^{209}_{83}\text{Bi}$ нейтронами. Полоний применяется в ядерной энергетике для производства компактных источников тепла (используемых, например, в космосе) и для некоторых других целей.

11.2. Свойства кислорода и его соединений

Кислород — самый распространенный на Земле элемент: его содержание в земной коре составляет 47 % (мас.). Природными соединениями, в которые входит O_2 в связанном состоянии, являются вода, песок, силикаты, алюмосиликаты и многие другие. В свободном состоянии O_2 находится в атмосфере, в которой его содержание составляет 20,99 % (об.). Кислород также образуется в зеленых растениях в результате фотосинтеза:



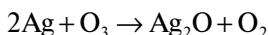
Кислород относится к важнейшим биогенным элементам, он окисляет углеводы и липиды и обеспечивает растворимость биомолекул в воде и их реакционную способность. Кислород необходим для дыхания живых организмов, поддерживает процессы горения, гниения и др.

Известно несколько модификаций и молекулярных форм кислорода: O_2 , озон O_3 , крайне неустойчивый тетракислород O_4 и др. Озон образуется в верхних слоях атмосферы, в тлеющих и грозových разрядах, в озонаторах — до 10 % (об.) озона. Озоновый слой образовался из O_2 под действием ультрафиолетового излучения Солнца, максимальная концентрация его приходится на высоту

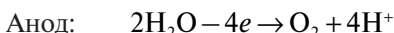
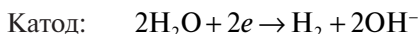
порядка 25 км. Озоновый слой очень важен для экологии, задерживает жесткое излучение Солнца, длительное воздействие которого смертельно для живых организмов.

Кислород представляет собой бесцветный газ без запаха и вкуса, $T_{\text{пл}} = -218,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -182,81\text{ }^{\circ}\text{C}$, растворимый в воде. Озон — голубой газ с характерным запахом, температурой плавления и кипения выше, чем у O_2 : $T_{\text{пл}} = -193\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -112\text{ }^{\circ}\text{C}$. Жидкий озон — темно-синяя жидкость, твердый озон — кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета, ядовитое, взрывоопасное, растворяется в воде лучше кислорода.

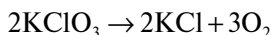
Озон — сильнейший окислитель:



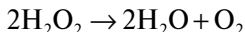
Получение кислорода. В промышленности кислород получают ректификацией сжиженного воздуха или электролизом водного раствора щелочи:



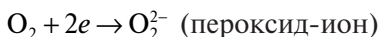
В лаборатории кислород получают термическим разложением некоторых солей и гидроксидов металлов:



или каталитическим разложением пероксида водорода:



Химические свойства кислорода. Они определяются строением молекулы кислорода, которая может принять электроны на разрыхляющие орбитали, образуя различные ионы, что делает его сильнейшим окислителем:



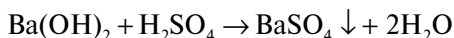
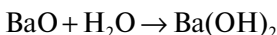
В соединениях кислород проявляет степени окисления: -1 (H_2O_2); -2 (H_2O); $+2$ (OF_2), является сильным окислителем — окисляет все элементы за исключением N_2 , F_2 , инертных газов и некоторых благородных металлов (серебра и золота), МПГ (кроме осмия).

Кислород с элементами образует *оксиды*, содержащие ион O^{2-} (Li_2O , CaO); *пероксиды*, содержащие ион O_2^{2-} (H_2O_2 , Na_2O_2); *супероксиды*, или *надпероксиды*, содержащие ион O_2^- (KO_2 , SrO_2); *озониды*, содержащие группу O_3^- (KO_3).

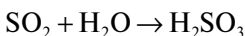
Различают *оксиды солеобразующие* и *несолеобразующие*, к последним относятся CO , NO , SiO , N_2O .

Солеобразующие оксиды подразделяют на основные, кислотные, амфотерные.

Основные оксиды при взаимодействии с водой образуют основания, которые, вступая в реакцию с кислотами, образуют соли:

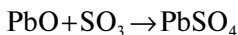
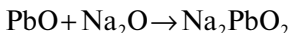


Кислотные оксиды характерны для неметаллов, они при взаимодействии с водой образуют кислоты, например:



С повышением степени окисления неметалла в оксидах и гидроксидах усиливается их кислотный характер. Слабая хлорноватистая кислота $HClO$ содержит ион Cl^+ ; сильная хлорная кислота $HClO_4$ — Cl^{7+} .

Амфотерные оксиды (BeO , Al_2O_3 , PbO , Cr_2O_3 и др.) могут взаимодействовать и с основными, и с кислотными оксидами, образуя соли:



Химические свойства оксидов *d*- и *p*-элементов разнообразны. Так, оксиды низших степеней окисления проявляют восстановительные свойства, высших степеней — окислительные свойства.

Кислород применяется в металлургии для интенсификации процессов выплавки чугуна и стали, в смеси с ацетиленом — для сварки и резки металлов, в стеклодувных работах, для обеззараживания воды, в текстильной промышленности и медицине.

11.3. Свойства серы и ее соединений

Сера — *p* аспространенный элемент ($5 \cdot 10^{-2}$ %, мас.), встречается в самородном виде и образует многочисленные минералы: сульфиды и полисульфиды (FeS_2 , $CuFeS_2$, PbS), сульфаты

($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

В морской воде массовая доля S составляет 0,09 %. Сера образует многоатомные молекулы S_n , наиболее устойчива S_8 , которая имеет циклическую конфигурацию, напоминающую корону (рис. 11.1).

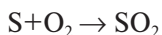
Из таких молекул построены две аллотропные модификации серы — лимонно-желтая ромбическая α -S и медово-желтая моноклинная β -S.

Моноклинная сера плавится при $T_{\text{пл}} = 119,3^\circ\text{C}$, кипит при $T_{\text{кип}} = 445^\circ\text{C}$. Пары содержат молекулы S_8 , которые при дальнейшем нагревании распадаются, при этом циклы размыкаются, образуя длинные многоатомные цепи:

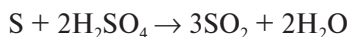
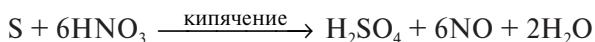


Если расплав с температурой 190°C вылить в холодную воду, то можно получить *пластическую серу*.

Сера не растворяется в воде, хорошо растворяется в сероуглероде CS_2 , химически активна, непосредственно соединяется почти со всеми элементами, за исключением N_2 , I_2 , Au, Pt и инертных газов. Проявляя в соединениях различные степени окисления (от -2 до $+6$), сера может быть и окислителем, и восстановителем:



Сера более слабый окислитель, чем кислород. Она окисляется концентрированными кислотами HNO_3 и H_2SO_4 :



Мелкодисперсная сера диспропорционирует в горячей щелочи:



В промышленности серу получают как побочный продукт при очистке нефти, природного газа, при производстве металлов или выплавлении из горных пород, в которых она содержится в самородном состоянии.

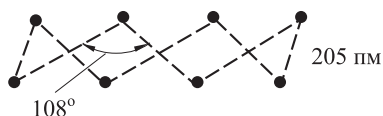
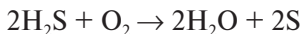
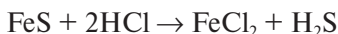


Рис. 11.1. Структура молекулы серы S_8

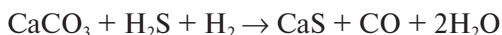
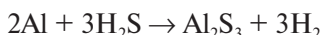
В лаборатории серу получают, обрабатывая сульфиды металлов соляной кислотой HCl с последующим окислением H_2S :



Соединения серы. В *сульфидах*, в которых степень окисления S -2 , проявляется наибольшее сходство серы с кислородом. Для получения сульфидов металлов используют непосредственное соединение металла с серой при нагревании в инертной атмосфере:



или восстановление газообразного сероводорода:



Растворимость сульфидов в воде различная; хорошо растворимы сульфиды щелочных металлов, аммония и бария. Растворимые сульфиды в водных растворах гидролизуются обратимо:



или необратимо:



Различия в окраске и растворимости сульфидов в воде используются в аналитической химии для обнаружения и разделения катионов.

Мелкодисперсная сера растворяется при введении ее в концентрированный раствор сульфида; образуется смесь полисульфидов, окрашенная в оранжево-красные тона. Полисульфиды аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ используются для оксидирования стали в целях защиты от коррозии, полисульфиды натрия используются в кожевенной промышленности для снятия волос со шкур.

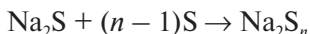
Сульфид водорода, или сероводород H_2S — бесцветный газ с характерным запахом тухлых яиц, $T_{\text{пл}} = -86^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -60^\circ\text{C}$, хорошо растворим в воде ($2,58 \text{ дм}^3 \text{ H}_2\text{S}$ в $1 \text{ дм}^3 \text{ H}_2\text{O}$ при 20°C). Водный раствор H_2S — слабая двухосновная кислота, сильный восстановитель, в воде окисляется растворенным в ней кислородом:



и образует полисульфиды H_2S , H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 ; их общее название — *полисульфаны* H_2S_n .

Молекулы полисульфанов содержат цепочки атомов S. Полисульфаны неустойчивы, легко окисляются и диспропорционируют на свободную серу и сероводород. Полисульфам соответствуют соли — полисульфиды, менее устойчивые, чем простые сульфиды.

Полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов синтезируют сплавлением их сульфидов с серой:



Полисульфиды применяются в качестве пестицидов.

Сероводород токсичен: ПДК H_2S в рабочей зоне $10,0 \text{ мг/м}^3$, в атмосферном воздухе $0,08 \text{ мг/м}^3$.

Галогениды серы. Известны галогениды, в которых S проявляет степени окисления +1, +2, +4, +5, +6; большинство из них — малоустойчивы.

Степень окисления +1 сера проявляет в *дигалогенидах дисеры*: S_2F_2 , S_2Cl_2 , S_2Br_2 , S_2I_2 .

Дифторид дисеры существует в виде двух изомеров: F—S—S—F (цепочечная структура) и $\text{S}=\text{SF}_2$ (пирамидальная структура), при нагревании дифторид дисеры разлагается с выделением S и F_2 .

В *дихлориде серы* SCl_2 степень окисления S составляет +2, молекула имеет угловую форму.

Тетрафторид серы SF_4 , в котором степень окисления S составляет +4, имеет форму бисфеноида (искаженной тригональной бипирамиды); атом S находится в состоянии sp^3d -гибридизации. Тетрафторид серы при температуре выше 300°C окисляется до SOF_4 , в присутствии катализатора взаимодействует с F_2 , образуя SF_6 .

Гексафторид серы SF_6 (степень окисления S равна +6) — бесцветный устойчивый при нагревании газ, нерастворимый в воде, молекулы которого имеют форму правильного октаэдра с sp^3d^2 -гибридизацией валентных орбиталей атома S.

Все галогениды серы токсичны.

Сера образует несколько *оксидов*, из них устойчивы: оксид серы (IV), или сернистый газ SO_2 , и оксид серы (VI), или серный ангидрид SO_3 .

Диоксид серы SO_2 — бесцветный газ с удушающим запахом, $T_{\text{пл}} = -75^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -11^\circ\text{C}$. Молекула SO_2 имеет угловое строение при sp^2 -гибридизации атома S (рис. 11.2).

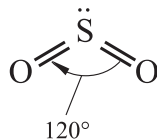
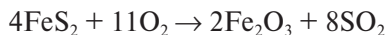
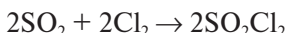
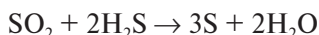


Рис. 11.2. Строение молекулы диоксида серы

В производстве H_2SO_4 диоксид серы SO_2 является промежуточным продуктом, его получают сжиганием серы или обжигом пирита:



Соединение SO_2 образуется в ряде металлургических процессов, его выбросы загрязняют атмосферу. Извлечение SO_2 из отходящих газов — серьезная экологическая проблема. Кроме того SO_2 — кислотообразующий оксид, хорошо растворимый в воде, его водный раствор (сернистая кислота — H_2SO_3) является слабой кислотой. Атом S в молекуле SO_2 имеет степень окисления +4, поэтому SO_2 проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:



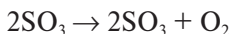
Сернистый газ имеет и полезное применение — его используют в пищевой промышленности при консервировании плодоовощной продукции.

Оксид серы (VI) SO_3 — бесцветная жидкость при комнатной температуре, при температуре ниже 17°C жидкость кристаллизуется, образуя прозрачные кристаллы. Известно несколько кристаллических модификаций SO_3 . Разнообразие форм связано со способностью молекул SO_3 полимеризоваться. Газообразная молекула SO_3 имеет форму плоского треугольника, атом S с атомами O связан σ - и π -связями, не имеет электрического момента. При переходе SO_3 в жидкое и кристаллическое состояние π -связи разрываются, образуя циклические тримеры S_3O_9 . В присутствии следов воды циклы разрываются, в результате чего образуются слоистые цепочечные структуры (структура асбеста). При дальнейшей полимеризации цепи объединяются в плоские сетки и пространственные структуры. В полимерных структурах SO_3 окружение атома S атомами O тетраэдрическое.

Триоксид серы получают каталитическим окислением диоксида серы при $T \approx 450^\circ\text{C}$:



При нагревании выше 600°C реакция протекает в обратном направлении:



Триоксид серы SO_3 — сильный окислитель, углерод С окисляет до углекислого газа:



и является кислотообразующим оксидом, энергично взаимодействует с водой, образуя H_2SO_4 , термически неустойчив, при $T > 450^\circ\text{C}$ разлагается на SO_2 и O_2 .

Кислородсодержащие кислоты серы и их соли.

Сера образует большое количество разнообразных по строению и свойствам кислородсодержащих кислот, многие из них не выделены в свободном состоянии, хотя их соли устойчивы.

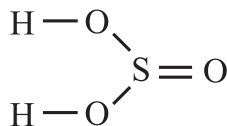
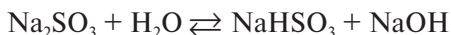


Рис. 11.3. Структурная формула H_2SO_3

Сернистая кислота образуется при растворении SO_2 в воде, представляет собой полигидрат $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кислотного типа, ей приписывают формулу H_2SO_3 , в свободном состоянии не выделена (рис. 11.3).

Сернистая кислота — слабая двухосновная кислота, образует два типа солей: средние — сульфиты (например Na_2SO_3) и кислые — гидросульфиты (NaHSO_3).

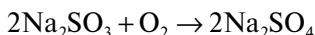
Хорошо растворяются в воде только сульфиты щелочных металлов и сульфит аммония, водные растворы которых имеют щелочную реакцию в результате гидролиза:



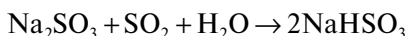
Сульфиты — сильные восстановители:



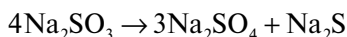
при хранении на воздухе медленно окисляются кислородом воздуха:



При пропускании через раствор сульфита сернистого газа SO_2 образуется гидросульфит:



Твердые сульфиты щелочных металлов при сильном нагревании ($\sim 900^\circ\text{C}$) диспропорционируют:



При нагревании твердых гидросульфитов образуются пиросульфиты:



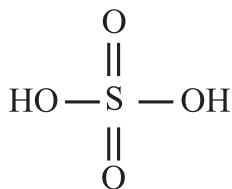


Рис. 11.4. Структурная формула H_2SO_4

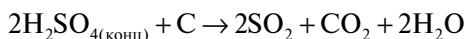
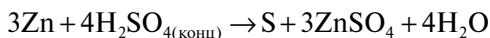
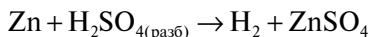
Гидросульфит и пиросульфит натрия используются для консервирования зерна и зеленых кормов в животноводстве; сульфит и гидросульфит кальция применяют в сахарной промышленности и виноделии.

Одно из наиболее распространенных соединений серы — *серная кислота* H_2SO_4 — образуется при растворении триоксида серы SO_3 в воде (рис. 11.4).

Безводная H_2SO_4 представляет собой бесцветную тяжелую вязкую маслянистую жидкость, кипящую с разложением при 300°C . Серная кислота смешивается с H_2O в любых соотношениях, образуя различные гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Теплота гидратации настолько велика, что образующиеся при смешивании H_2SO_4 и H_2O брызги могут вызывать ожоги при попадании на кожу. Поэтому при приготовлении растворов следует осторожно приливать кислоту в воду. Концентрированную H_2SO_4 (98 %, мас.) используют как водоотнимающее средство. Серная кислота применяется для получения удобрений, очистки нефти, травления металлов.

Сильными окислительными свойствами обладает только горячая концентрированная кислота H_2SO_4 , при нагревании с нею реагируют большинство металлов и неметаллов.

Продукты восстановления H_2SO_4 определяются активностью металла, концентрацией кислоты и температурой. Среди продуктов восстановления H_2SO_4 могут быть H_2 , SO_2 , S, H_2S :

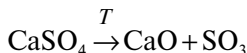


В холодной концентрированной H_2SO_4 некоторые металлы не растворяются, например, железо и алюминий пассивируются своими оксидами, свинец пассивируется плохо растворимым в воде сульфатом PbSO_4 .

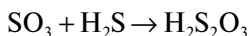
Разбавленная H_2SO_4 реагирует с образованием H_2 только с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода.

Серная кислота образует два ряда солей: сульфаты и гидросульфаты, в основном хорошо растворимые в воде; малорастворимые CaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , практически нерастворимый BaSO_4 .

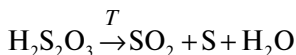
При нагревании до высоких температур сульфаты разлагаются:



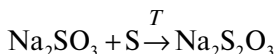
Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ неустойчива, ее можно получить в эфирном растворе при $T = -78^\circ\text{C}$:



при комнатной температуре она разлагается:

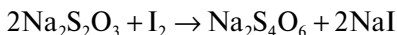


Соли тиосерной кислоты — тиосульфаты — устойчивы, их можно получить кипячением сульфитов металлов с избытком S:



В состав тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, имеющего форму искаженного тетраэдра, входят два атома S, имеющие разную степень окисления: степень окисления центрального атома +6, конечного атома —2.

Благодаря наличию иона S^{2-} тиосульфаты проявляют восстановительные свойства. Например, тиосульфат окисляется до тетрагидротетратионата йодом, который считается слабым окислителем:

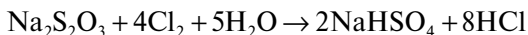


Эта реакция протекает строго количественно и используется в аналитической химии. Предполагаются две структуры $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рис. 11.5).



Рис. 11.5. Предполагаемые структуры $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Хлор как более сильный окислитель восстанавливает тиосульфат-ион до гидросульфат-иона:



Тиосульфат-ионы могут быть лигандами в комплексных соединениях.

В фотографии для удаления AgBr с негатива путем перевода его в растворимое комплексное соединение используется реакция



При растворении в безводной H_2SO_4 триоксида серы SO_3 образуется *олеум*, представляющий собой жидкую маслообразную смесь, содержащую H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и SO_3 . Состав олеума указывается процентным содержанием SO_3 в моногидрате $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Серa образует множество кислородсодержащих кислот.

Молекулы *полисерных кислот* представляют собой цепи, построенные из тетраэдров SO_4^{2-} , каждый из которых имеет по одному общему атому О с соседним тетраэдром: $-\text{S}-\text{O}-\text{S}-$. Их можно рассматривать как результат замещения в молекуле H_2SO_4 концевых атомов О или гидроксильной группы на изоэлектронные частицы. Состав полисерных кислот можно выразить формулой $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_m$, простейшая из них — *двусерная* (или *пироксерная*) кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$:

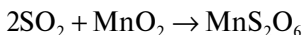


Полисерные кислоты энергично взаимодействуют с водой с образованием серной кислоты:

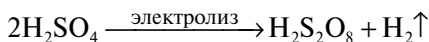


Политионовые кислоты имеют общую формулу $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$. Молекулы политионовых кислот содержат в своей структуре цепи из атомов серы $\text{HO}_3\text{S}-\text{S}_n-\text{SO}_3\text{H}$, в которых $n > 2$.

Политионовые кислоты не выделены в свободном виде, существуют только в водных растворах, но некоторые их соли вполне устойчивы. Политионаты получают окислением SO_2 или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Пероксокислоты содержат связанные в цепочку атомы кислорода $-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-$, простейшая из них — *моносерная* (или *пероксосерная*) кислота H_2SO_5 , следующая — *пероксодисерная* (или *двунадсерная*) кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, которую получают электролизом водного раствора серной кислоты:



Пероксокислоты и их соли — персульфаты — являются сильнейшими окислителями.

11.4. Свойства селена, теллура и их соединений

Селен и *теллур* относятся к рассеянным элементам, Se в земной коре содержится в количестве $1 \cdot 10^{-5} \%$ (мас.), Te — $1 \cdot 10^{-7} \%$ (мас.). В природе они встречаются в виде примесей в полиметаллических рудах, их получают из отходов сернокислотного и целлюлозно-бу-

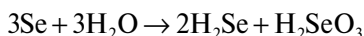
мажного производства, извлекают из шлама, образующегося при электролитической очистке меди.

Селен существует в нескольких аллотропных модификациях. Красные моноклинные модификации Se (α , β , γ), образующиеся при его кристаллизации из раствора в сероуглероде, состоят из циклических гофрированных молекул Se_8 , похожих на S_8 ; они не проводят электрический ток. Серый «металлический» Se состоит из неразветвленных спиральных полимерных цепей Se_n , по свойствам фотополупроводник, используется в электронике.

Теллур существует в виде серебристо-серой «металлической» модификации, имеющей ту же структуру, что и «металлический» Se.

Селен и теллур обладают довольно высокой химической активностью, в своих соединениях проявляют четыре степени окисления: -2 , $+2$, $+4$, $+6$. При нагревании ($T > 200^\circ\text{C}$) Se и Te соединяются с водородом, образуя H_2Se и H_2Te ; во фторе они сгорают с образованием SeF_6 и TeF_6 ; вступают в реакцию с хлором — SeCl_4 и TeCl_4 ; при нагревании в кислороде образуют диоксиды SeO_2 и TeO_2 , при взаимодействии с металлами — селениды и теллуриды: Cu_2Se , Ga_2Se_3 , PbTe .

Селен и теллур диспропорционируют в H_2O и водных растворах щелочей:



Равновесие смещается в сторону продуктов реакции при кипячении в растворе щелочи:

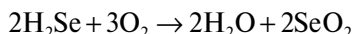


Концентрированная азотная кислота окисляет Se до селенистой кислоты H_2SeO_3 , Te — до теллуристой кислоты H_2TeO_3 :

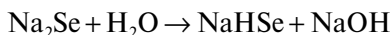


Разбавленная H_2SO_4 и HCl не действуют на Se и Te.

Селениды и теллуриды водорода представляют собой газообразные вещества с неприятным запахом, напоминающие по структуре и свойствам H_2S ; в водных растворах неустойчивы и быстро окисляются, например:



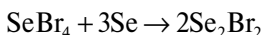
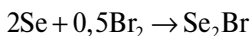
Водные растворы H_2Se и H_2Te — слабые кислоты. Восстановительная активность Э^{2-} увеличивается в ряду $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$. Селениды и теллуриды металлов подвергаются гидролизу:



Многие селениды и теллуриды проявляют полупроводниковые свойства (PbSe , CdSe , HgSe , PbTe).

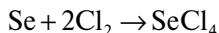
С галогенами Se и Te образуют низшие (Se_2Br , Se_2Br_2), средние (ди-, тетра-) и высшие (гекса-) галогениды.

Низшие галогениды селена и теллура получают взаимодействием простых веществ или восстановлением высших галогенидов самими халькогенами:

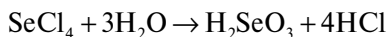


Низшие галогениды имеют цепочечную структуру, более устойчивы галогениды теллура.

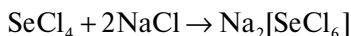
Наиболее многочисленны *тетрагалогениды*, их также получают в результате взаимодействия простых веществ:



Все тетрагалогениды в водных растворах подвергаются гидролизу:



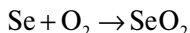
с галогенидами металлов образуют комплексы:



Гексагалогениды селена и теллура еще менее устойчивы, чем тетрагалогениды. Известны гексафториды селена и теллура.

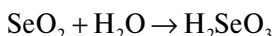
Известны ди- и триоксиды селена и теллура.

Диоксиды можно получить сжиганием Se и Te на воздухе:



при комнатной температуре они представляют собой твердые вещества.

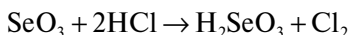
Диоксид селена имеет кислотный характер, он хорошо растворим в воде с образованием селенистой кислоты:



Диоксид теллура в воде не растворяется, проявляет амфотерный характер с преобладанием кислотных свойств, взаимодействует со щелочами:



Триоксиды селена и теллура — неустойчивые вещества, сильные окислители:



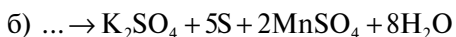
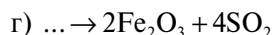
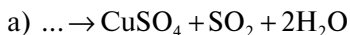
Соединения Se и Te ядовиты. Селен в небольших количествах необходим организму человека, ПДК для Se 2 мг/м³, для его соединений 0,1...0,4 мг/м³; соединения Te еще более токсичны (ПДК 0,01 мг/м³).

Задания для самостоятельного выполнения

1. Объясните закономерности изменения в ряду элементов O—S—Se—Te: а) атомных радиусов; б) энергии ионизации; в) электроотрицательности; г) устойчивости степеней окисления.

2. При взаимодействии оксида серы (VI) с водой получили раствор H₂SO₄ с массовой долей 30 %. При добавлении к этому раствору избытка оксида бария выпал осадок массой 46,6 г. Определите массы оксида серы (VI) и воды, израсходованные на образование раствора H₂SO₄. Для какой цели может использоваться реакция взаимодействия H₂SO₄ с соединениями бария?

3. В результате взаимодействия каких соединений образовались следующие продукты:



4. При протекании реакции в сернокислой среде между перманганатом калия и пероксидом водорода выделяется кислород. Определите массовую долю пероксида водорода в растворе, если при использовании 100 г раствора перманганата калия выделилось 0,001 дм³ кислорода. Реакция проводилась при атмосферном давлении 101,3 кПа и температуре 20 °С.

5. Напишите уравнения реакций следующих превращений, укажите условия их протекания:



Назовите вещества, участвующие в реакциях.

6. Соединения Se(IV) и Te(IV) проявляют более сильные окислительные свойства по сравнению с соединениями S(IV). Почему? Определите, сколько селена выпадет в осадок при пропускании в раствор селенистой кислоты сернистого газа в количестве $2,24 \text{ дм}^3$ (н. у.).

7. Наличие сероводорода в природном газе создает серьезные экологические проблемы при его добыче. Превратить H_2S в элементарную серу можно по реакции окисления кислородом воздуха. Напишите уравнение реакции, рассчитайте, сколько серы можно получить из $11,2 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{S}$ (н. у.) и сколько для этого потребуется кислорода.

8. При растворении оксида серы (IV) и оксида азота (IV) в дождевой воде на земную поверхность ежегодно выпадают растворы серной и азотной кислот в виде кислотных дождей. Определите массу растворов кислот, а также их концентрацию при растворении в дождевой воде $672 \text{ дм}^3 \text{ SO}_2$ и $448 \text{ дм}^3 \text{ NO}_2$ (н. у.). Дождевая вода, вымывающая из атмосферы эти оксиды, находится в 10-кратном избытке к их массе, а массовые доли выхода по указанным реакциям составляют 76 %.

9. Ввиду высокой гигроскопичности серная кислота используется для очистки газов от водяного пара в промышленности. Рассчитайте, какой объем водяного пара можно пропустить через 98%-ный раствор серной кислоты, если при разбавлении до 55 % серная кислота перестает поглощать водяные пары.

10. Для дезинфекции помещений иногда используют 3%-ный раствор сульфита натрия. Какой объем оксида серы (IV) нужно пропустить через 40%-ный раствор щелочи и какую массу воды надо добавить, чтобы получить 15 кг соответствующего раствора?

Глава 12. СВОЙСТВА *p*-ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ 17 И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

12.1. Общие свойства галогенов

К *p*-элементам группы 17 относятся F, Cl, Br, I, At. Астат в природе находится в следовых количествах: в поверхностном слое земной коры толщиной 1,6 км содержится всего 70 мг астата; At имеет несколько короткоживущих радиоактивных изотопов, его свойства изучены мало.

Простые вещества, образованные элементами F, Cl, Br, I, объединяют под общим названием *галогены*, что означает «рождающие соли». В основном состоянии атомы галогенов имеют электронную формулу ns^2np^5 с одним неспаренным p -электроном. У атома F, в отличие от остальных элементов группы, на внешнем энергетическом уровне нет d -орбиталей, поэтому в своих соединениях он одновалентен, что обусловлено наличием одного неспаренного валентного электрона.

При переходе от F к I (табл. 12.1) увеличиваются радиусы атомов, уменьшаются энергия ионизации и электроотрицательность. Сродство к электрону у атома F меньше, чем у атома Cl,

Таблица 12.1

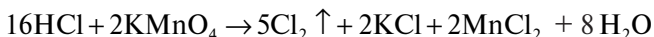
Физико-химические свойства атомов и простых веществ элементов группы 17

Свойство	F	Cl	Br	I
Содержание в земной коре, % (мас.)	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Радиус атома r_a , нм	0,064	0,099	0,114	0,133
Первая энергия ионизации I_1 , эВ	17,42	12,97	11,84	10,45
Электроотрицательность χ	4,0	3,0	2,8	2,5
Физическое состояние	Светло-желтый газ	Желто-зеленый газ	Темно-бурая жидкость	Черно-фиолетовое твердое вещество
Температура, °C:				
плавления $T_{пл}$	-219,7	-101	-7	Возгоняется при нагревании
кипения $T_{кип}$	-188,2	-34	+60	—
Степень окисления в соединениях	-1	-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7
Устойчивые гидроксиды	—	HClO, HClO ₂ , HClO ₄	HBrO, HBrO ₃	HIO, HIO ₃ , H ₅ IO ₆
Окислительная активность гидроксидов	—	Окислительная активность повышается с увеличением степени окисления галогенов		
Кислотные свойства гидроксидов	—	Кислотные свойства уменьшаются с увеличением степени окисления галогенов		

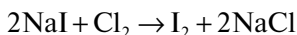
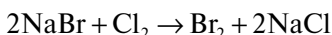
что связано с сильным межэлектронным отталкиванием. В ряду Cl—Br—I сродство к электрону понижается вследствие увеличения радиуса атомов.

Содержание галогенов в земной коре составляет, % (мас.): 0,06 F; 0,02 Cl; $2 \cdot 10^{-4}$ Br; $4 \cdot 10^{-5}$ I.

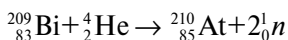
Фтор в природе встречается преимущественно в виде фторидов, например: CaF_2 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, из которых его выделяют электролизом расплавов. Хлор в природе находится преимущественно в виде хлоридов (NaCl , KCl , $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), из которых его выделяют электролизом водных растворов. В лаборатории Cl_2 получают по реакции окислителя с концентрированной соляной кислотой:



Бром и иод, содержащиеся преимущественно в морской воде или буровых водах, выделяют путем их обработки хлором:



Астат получен бомбардировкой ядер висмута α -частицами:

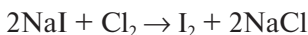
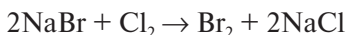


Химические свойства At ввиду его сильной радиоактивности недостаточно изучены.

Фтор, хлор, бром и иод образуют следующие минералы: флюорит CaF_2 ; фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$; галит NaCl ; сильвин KCl ; карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; бромаргинит AgBr ; эмболит $\text{Ag}(\text{ClBr})$; иодаргирит AgI ; лаутарит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

Все галогены токсичны, ПДК, кг/м^3 : для фтора — 0,15; хлора — 1; брома — 0,5; иода — 1.

В промышленности галогены получают электролизом расплавов KF , HF и растворов NaCl или окислением бромидов и иодидов природной воды хлором:



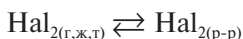
Галогены (Hal) — типичные неметаллы, неметаллические свойства которых плавно уменьшаются по группе. В свободном состоянии элементы образуют двухатомные молекулы Hal_2 , в которых

атомы связаны ковалентной связью. Галогены являются сильными окислителями и под действием восстановителей превращаются в галогенид-ионы Hal^- . Галогенид-ионы входят в состав комплексных соединений в качестве монодентатных лигандов, например: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{K}_2[\text{CdCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

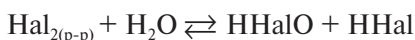
Галогены малорастворимы в воде, хотя их водные растворы известны давно: хлорная вода используется как отбеливатель, иодная вода — как дезинфицирующее средство. Низкая растворимость галогенов обусловлена слабым взаимодействием неполярных молекул Hal_2 с диполями воды. Растворимость галогенов в малополярных органических растворителях значительно лучше.

Растворение галогенов в воде — сложный процесс, включающий в себя несколько стадий:

фазовое превращение



диспропорционирование галогена



диспропорционирование оксокислоты



Две последние стадии протекают в незначительной степени, но растворы приобретают слабокислую реакцию (табл. 12.2, 12.3).

Таблица 12.2

Химические свойства простых веществ

Реагент	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
O ₂	OF ₂	Не взаимодействуют		
S	OF ₆ , S ₂ F ₁₀	S ₂ Cl ₂ , SCl ₂ , SCl ₄	S ₂ Br ₂	Не взаимодействует
P	PHal ₃ , PHal ₅			PI ₃ , P ₂ I ₄
N ₂	Не взаимодействуют			
H ₂	Со взрывом в темноте	Со взрывом на свету	При нагревании с катализатором	
Hal ₂	HalF, HalF ₃ , HalF ₅ , где Hal — Cl, Br, I, IF ₇ , BrCl, ICl, IBr, I ₂ Cl ₆			
Металлы	MeHal _n			

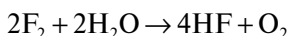
Примечание. Галогены с инертными газами не взаимодействуют, за исключением F_2 , который образует соединения KrF_n , XeF_n , где $n = 2, 4, 6$.

Таблица 12.3

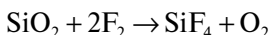
Кислородсодержащие соединения галогенов и их свойства

Оксид	Температура, °C		Состояние	Оксокислоты	Название солей
	плавления $T_{пл}$	кипения $T_{кип}$			
OF ₂	−224	−145	Бесцветный газ	—	—
Cl ₂ O (I)	−116	2	Светло-коричневый газ	HClO (I) Хлорноватистая	Гипохлориты
ClO ₂ (IV)	−60	10	Желтый газ	HClO ₂ (III) Хлористая HClO ₃ (V) Хлорноватая	Хлориты Хлораты
Cl ₂ O ₇	−90	82	Бесцветная жидкость	HClO ₄ (VII) Хлорная HBrO ₃ (V) Бромноватая HBrO ₄ (VII) Бромная	Перхлораты Броматы Перброматы
				HIO (I) Иодноватистая	Гипоидиты
I ₂ O ₅	400	—	Бесцветные кристаллы	HIO ₃ (V) Иодноватая H ₅ IO ₆ (VII) Ортоиодная	Иодаты Периодаты

Наиболее реакционноспособным из галогенов является фтор, в его атмосфере горят вода:



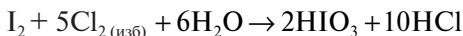
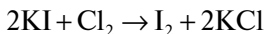
и стеклянная вата:



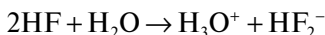
В то же время взаимодействие F₂ с некоторыми переходными металлами, например Ni, протекает крайне медленно из-за образования на их поверхности тонкой защитной пленки соответствующего плохорастворимого фторида металла.

От фтора к иоду окислительная способность уменьшается, а восстановительная — увеличивается. Так, при пропускании Cl₂ через водный раствор KI вначале раствор приобретает бурую

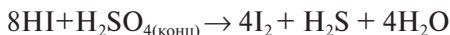
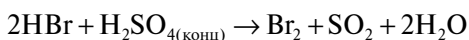
окраску, которая затем исчезает в результате протекания следующих процессов:



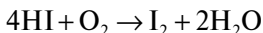
Соединения с водородом (галогеноводороды) образуются при непосредственном соединении элементов в обычных условиях, кроме HI, который получают при нагревании. Все галогеноводороды HHal — газообразные вещества с резким запахом, хорошо растворимые в воде. Водные растворы галогеноводородов — сильные кислоты, сила которых возрастает в ряду HCl—HBr—HI. Исключение составляет водный раствор HF — *плавиковая кислота*, которая является слабой кислотой. В растворе устанавливается равновесие:



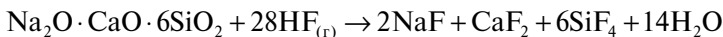
В ряду HCl—HBr—HI возрастает восстановительная способность галогенид-ионов. Например, плавиковая HF и соляная HCl кислоты с концентрированной H_2SO_4 не взаимодействуют, а HBr и HI ею окисляются:



Раствор HI в воде принимает бурю окраску вследствие окисления растворенным кислородом:

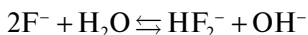


Особенностью фтороводорода и плавиковой кислоты является способность разрушать стекло:

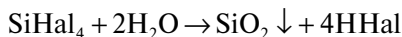


поэтому при работе с ними используют посуду из тефлона.

Галогениды металлов и неметаллов. Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов — солеобразные вещества преимущественно с ионной связью в кристаллах, характеризуются высокой температурой плавления и кипения. Ионные галогениды не гидролизуются, за исключением фторидов, которые гидролизуются по схеме:



Галогениды неметаллов представляют собой молекулярные вещества с ковалентной связью; в водных растворах они подвергаются гидролизу:

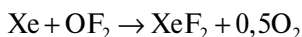


Большинство оксидов галогенов неустойчивы, получают их косвенным путем, так как галогены не взаимодействуют с кислородом.

Фтор образует соединение с кислородом OF_2 — *дифторид кислорода*, в котором атому F приписывают степень окисления -1 , атому O — степень $+2$. Дифторид кислорода может быть получен при пропускании фтора через 2%-ный (мас.) водный раствор NaOH при $T = 0^\circ\text{C}$:



Дифторид кислорода используется для синтеза фторидов благородных газов при высоких значениях температуры и давления:



Остальные галогены в соединениях с кислородом проявляют положительную степень окисления. Наиболее распространены кислородные соединения хлора, который образует пять оксидов: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_4 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 .

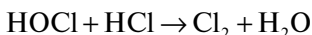
Моноксид хлора (оксид хлора (I)) Cl_2O — желто-зеленый газ, при комнатной температуре неустойчив, диспропорционирует по реакции



Оксиду Cl_2O отвечает хлорноватистая кислота HClO , слабая одноосновная кислота, образующая хлорноватистокислые соли, или гипохлориты, многие из которых существуют только в растворе. Гипохлориты используют в качестве отбеливающих средств. В процессе отбеливания образуется хлорноватистая кислота, при разложении которой выделяется кислород:



В присутствии HCl протекает быстрая реакция компрпорционирования (конмутации):



Образующиеся в результате этих реакций Cl_2 и O_2 обладают очень сильным дезинфицирующим и отбеливающим действием.

Диоксид хлора (оксид хлора (IV)) ClO_2 — желтый газ, очень неустойчив: взрывается от механического воздействия, введения лю-

бого восстановителя при нагревании до 100 °С. В щелочной среде ClO_2 диспропорционирует с образованием хлорит-ионов ClO_2^- и хлорат-ионов ClO_3^- :



Диоксид хлора производят в промышленных масштабах, его используют вместо хлора в процессах водоподготовки, обеззараживания сточных вод и отбеливания целлюлозы при производстве бумаги. Он менее опасен для окружающей среды и в противоположность хлору не образует канцерогенных соединений с содержащимися в воде органическими соединениями. Однако следует отметить, что в тех случаях, когда это возможно, необходимо заменять хлор и его соединения на другие окислители, например O_2 и O_3 .

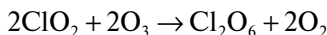
Учитывая возможность взрыва при транспортировке, оксид ClO_2 чаще всего получают на месте применения по реакции



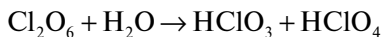
Перхлорат хлора Cl_2O_4 ($\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_3$) — производное хлорной кислоты HClO_4 , неустойчив и при комнатной температуре разлагается:



Гексаоксид дихлора (оксид хлора (VI)) Cl_2O_6 получают при окислении диоксида хлора озоном:



Гексаоксид хлора Cl_2O_6 в воде диспропорционирует с образованием хлорноватой HClO_3 и хлорной HClO_4 кислот:

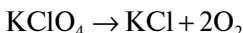


Хлорноватая кислота HClO_3 существует только в водных растворах, ее соли — хлораты — устойчивы, являются сильными окислителями. Хлораты магния и кальция применяют в качестве гербицидов сплошного действия: они уничтожают все растения. Хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль) входит в состав спичечных головок, воспламеняющихся при трении. Хлораты взрывоопасны и токсичны.

Гептаоксид дихлора (оксид хлора (VII)) Cl_2O_7 получают при обезвоживании HClO_4 сильными водоотнимающими средствами, такими как олеум или оксид фосфора (V). Гептаоксид дихлора является ангидридом хлорной кислоты, которая может быть получе-

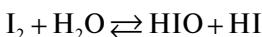
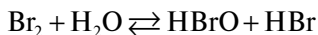
на в свободном виде. Хлорная кислота HClO_4 — одна из самых сильных кислот, превосходит по силе HNO_3 . Сама кислота и ее соли (перхлораты) относятся к сильным окислителям. Перхлорат аммония NH_4ClO_4 применяют как окислитель твердых видов ракетного топлива.

При нагревании перхлораты разлагаются с выделением O_2 :



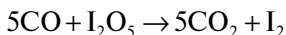
их используют в качестве источника O_2 в замкнутых помещениях.

Подобно хлору, растворенные в воде бром и иод также диспропорционируют с образованием кислот:



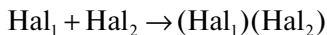
Равновесие этих реакций смещено влево. Бромноватистая HBrO и иодноватистая HIO — более слабые кислоты и окислители, чем HClO , при изменении условий они диспропорционируют с образованием бромноватой HBrO_3 и иодноватой HIO_3 кислот. Эти кислоты и их соли (броматы и иодаты), наоборот, являются сильными окислителями.

Иодноватой кислоте соответствует устойчивый оксид I_2O_5 , его используют при количественном анализе для определения содержания в пробе CO :



Подобно хлору, Br_2 и I_2 образуют высшие оксокислоты: бромную HBrO_4 , ортоиодную H_5IO_6 , метаиодную HIO_4 кислоты и соответствующие им соли (перброматы и периодаты), также сильные окислители.

Межгалогенные соединения. Галогены могут образовывать соединения друг с другом. Эти соединения получают прямым синтезом:



при непосредственном взаимодействии простых веществ, изменяя соотношения реагентов, температуру и давление. Состав их можно выразить формулой XY_n ($n = 1, 3, 5, 7$), где X — более тяжелый галоген; Y — более легкий галоген с повышенной электроотрицательностью.

В обычных условиях межгалогенные соединения представляют собой газы, жидкости или твердые вещества молекулярного строе-

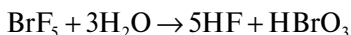
ния, по физическим свойствам они занимают промежуточное положение между образующими их галогенами (табл. 12.4).

Таблица 12.4

Межгалогенные соединения, устойчивые при 25 °С

Общая формула XY_n	Соединение
XY	ClF , BrF , IF , $BrCl$, ICl , IBr
XY_3	ClF_3 , BrF_3 , IF_3 , I_2Cl_6
XY_5	ClF_5 , BrF_5 , IF_5
XY_7	IF_7

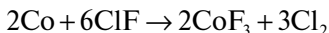
Все межгалогенные соединения разлагаются водой, образуя, как правило, галогенводородную кислоту с более электроотрицательным галогеном и оксокислоту — с менее электроотрицательным галогеном:



При взаимодействии соединений XY_n с растворами щелочей образуются соли соответствующих кислот:



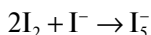
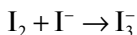
Межгалогенные соединения, подобно индивидуальным галогенам, являются сильными окислителями, их используют для получения высших галогенидов *d*-металлов, например:



Известен ряд межгалогенных и полигалогенных ионов, которые образуются при самоионизации межгалогенных соединений в жидкой фазе:



Галогены способны присоединять или терять галогенид-ион, образуя гомоядерные комплексные ионы, например:



Благодаря образованию в растворе полииодидов (KI_3 , KI_5 и др.) иод хорошо растворяется в растворе иодида калия, что необходимо для лабораторной практики. Межгалогенные соединения выступают в качестве неводных ионизирующих растворителей, в атомной энергетике — для разделения продуктов деления ядерного топлива.

Применение галогенов. Галогены широко применяют в органическом синтезе при изготовлении лекарственных средств и производстве полимеров, употребляют как окислители при дезинфекции, используют для получения высокочистых металлов и полупроводниковых веществ. Соединения галогенов применяют для отбеливания бумаги и тканей, для борьбы с вредителями сельского хозяйства, в производстве взрывчатых веществ, в фотографии; используют в качестве катализаторов.

Так, фтор необходим для синтеза фторуглеродов — фреонов, химически стойких полимерных материалов — тефлонов ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$). Фториды металлов находят применение при изготовлении оптических элементов: призм, фильтров, волоконных проводов для оптоэлектронной связи. Хлор используют при получении хлоридов металлов и неметаллов (например AlCl_3 , FeCl_3 , PCl_3 и т. д.), соляной кислоты, различных хлорорганических соединений: растворителей — тетрахлорметана CCl_4 , трихлорэтилена $\text{CHCl}-\text{CCl}_2$, антисептиков и инсектицидов — ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтана), лекарственных препаратов (хлоральгидрата — снотворного; гексахлорафена — бактерицидного вещества), отбеливателей. Бром и иод применяют в фотографии (галогениды серебра и свинца), при получении присадок к бензину ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$), ингибиторов воспламенения, в галогенных лампах, для изготовления лекарств.

Для борьбы с градом или для искусственного вызывания дождя распыляют в облаках аэрозоли на основе AgI и PbI_2 .

По содержанию в организме человека хлора (0,15 %, мас.) его можно отнести к макроэлементам. Хлориды натрия и калия входят в состав внутри- и межклеточных жидкостей, участвуя в создании электрического мембранного потенциала, который регулирует процессы переноса веществ сквозь мембраны. Хлороводородная кислота HCl — составная часть желудочного сока, необходимого для нормального пищеварения. Хлорноватистая кислота HClO вырабатывается белыми кровяными тельцами — лейкоцитами — для борьбы с проникающими в организм микробами.

Фтор содержится в эмали зубов и в костных тканях. При содержании фтора в питьевой воде менее 1 мг/дм^3 развивается кариес

зубов; при концентрации выше 8 мг/дм^3 возникает опасное заболевание — фтороз, сопряженное с поражением щитовидной железы, почек и других органов. Иод входит в состав тирозина — главного гормона щитовидной железы, недостаток его приводит к развитию эндемического зоба. Водные и спиртовые растворы иода используют как антисептические средства.

Газообразные галогены и большинство их соединений токсичны для человека. Существуют определенные санитарно-гигиенические нормативы их допустимого содержания в атмосферном воздухе, кг/м^3 : пары Br_2 — 0,04; пары I_2 — 0,03; $\text{HF}_{(\text{газ})}$ — 0,03; $\text{HCl}_{(\text{газ})}$ — 0,03.

12.2. Свойства водорода и его соединений

Водород занимает особое положение в Периодической системе. Имея электронную формулу $1s^1$, он проявляет большее сходство в свойствах с галогенами, чем со щелочными металлами, поэтому его помещают и в группы 1 и 17 Периодической системы.

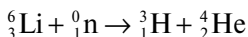
Со щелочными металлами водород объединяет электронная формула, сходство атомного спектра, постоянная степень окисления +1, образование ионов H^+ в растворе, взаимодействие с неметаллами.

С галогенами водород объединяет больше признаков: газообразное состояние простого вещества в виде двухатомных молекул с ковалентной связью, близкие значения энергии ионизации, поллярность связи в большинстве соединений, сходство гидридов и галогенидов активных металлов, в которых и водород и галогены проявляют степень окисления -1 .

Водород в природе весьма распространен, его содержание в земной коре составляет 0,15 % (мас.) — это десятый по распространенности элемент. Во Вселенной водород является самым распространенным элементом, в атмосфере Солнца его содержание составляет 84 %. Практически весь водород на Земле находится в соединениях, он входит в состав всех органических веществ и присутствует во всех живых клетках.

Известны три изотопа водорода: ^1_1H — протий H , ^2_1H — дейтерий D и ^3_1H — тритий T . Протий и дейтерий являются стабильными изотопами, тритий нестабилен, его период полураспада составляет 12,32 года. В литературе приводятся данные о существовании изотопов водорода с массовыми числами 4—7 и периодами полураспада $10^{-22} \dots 10^{-23} \text{ с}$.

Дейтерий получают ректификацией жидкого водорода. Тритий синтезируют облучением изотопа лития ${}^6_3\text{Li}$ нейтронами в ядерных реакторах по реакции



Поскольку изотопы водорода сильно различаются по массе, то это определяет и некоторые различия в химической активности и свойствах. Так, тяжелая вода D_2O имеет температуру плавления $T_{\text{пл}} = 3,82\text{ }^\circ\text{C}$, кипения $T_{\text{кип}} = 101,42\text{ }^\circ\text{C}$, плотность $1105,0\text{ кг/м}^3$. Она используется в ядерных реакторах как замедлитель нейтронов. Тритий применяется преимущественно в термоядерном синтезе.

Водород — бесцветный газ, без вкуса и запаха, $T_{\text{пл}} = -258,99\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -252,72\text{ }^\circ\text{C}$, малорастворимый в воде. Смесь газообразных H_2 и O_2 взрывоопасна (гремучий газ).

Водород способен растворяться в металлах, образуя твердые растворы внедрения с металлической проводимостью.

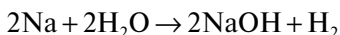
При обычных условиях молекулярный водород малоактивен, соединяется со щелочными и щелочноземельными металлами. При нагревании H_2 взаимодействует с многими металлами, неметаллами, сложными веществами, проявляя восстановительные свойства.

Соединения водорода. Реакции взаимодействия H_2 и образующиеся соединения были рассмотрены в предыдущих главах, поэтому коротко остановимся на свойствах некоторых соединений.

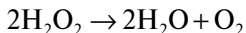
Известны два соединения водорода с кислородом: H_2O и H_2O_2 .

Вода H_2O — наиболее распространенное в природе вещество, она присутствует в живых организмах, в воде зародилась жизнь на Земле. Имея малые размеры молекул и сильные водородные связи, вода отличается рядом аномальных свойств — высокой температурой плавления и кипения, большей плотностью жидкой воды по сравнению со льдом, увеличением плотности при плавлении, которая достигает максимума при температуре $+4\text{ }^\circ\text{C}$, способностью растворять многие вещества. Водяной пар является катализатором многих процессов. Вода образует кристаллогидраты со многими солями.

Вода проявляет свойства и окислителя, и восстановителя:



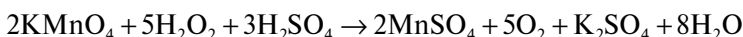
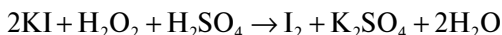
Пероксид водорода H_2O_2 представляет собой вязкую бесцветную жидкость с температурой плавления $T_{\text{пл}} = -0,43\text{ }^\circ\text{C}$, кипения $T_{\text{кип}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$, неустойчивую, легко разлагающуюся:



Многие вещества катализируют эту реакцию, например, MnO_2 , Pt , Cu^{2+} , Fe^{3+} и др.

В лаборатории обычно используют 30%-ный водный раствор пероксида водорода — пергидроль.

Пероксид водорода — слабая кислота, проявляет окислительные и восстановительные свойства, поскольку в составе есть пероксидная группа $-\text{O}-\text{O}-$:

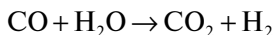
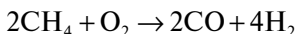
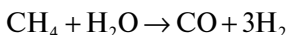


Соединения *водорода с металлами и неметаллами* можно подразделить на три большие группы:

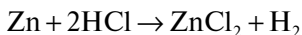
- солеобразные гидриды щелочных и щелочноземельных металлов (LiH , KH , BaH_2 и др.), связь в которых близка к ионной;
- ковалентные водородные соединения *p*-элементов (CH_4 , NH_3 , H_2O и др.);
- металлоподобные гидриды, часто нестехиометрического состава, образуемые *d*- и *f*-элементами.

Известны комплексные соединения: $\text{Li}[\text{BH}_4]$, $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ и др. Их свойства рассмотрены в предыдущих главах.

Получение водорода. В промышленности проводят каталитическое окисление смеси природного газа, воздуха и водяного пара:



Водород высокой чистоты получают электролизом воды. В лаборатории для получения небольшого количества водорода используют аппарат Киппа, в котором протекает реакция



Применение водорода. Водород находит широкое практическое применение. Более половины добываемого водорода идет на переработку нефти, четверть производимого водорода расходуется на синтез аммиака, в большом количестве — на получение хлороводородной кислоты. Реакция горения водорода в кислороде исполь-

зуется в ракетных двигателях и при сварочных работах. Например, для ракеты-носителя «Энергия» требуется более 2000 т топлива, большую часть которого составляют жидкий водород и кислород. Температура водородо-кислородного пламени достигает 3000 °С. Если использовать специальные горелки, то можно повысить температуру пламени до 4000 °С. При такой температуре проводят сварочные работы с самыми тугоплавкими материалами. Водород применяют в металлургии для получения металлов из оксидов.

В настоящее время в ряде стран ведутся исследования по замене невозобновляемых источников энергии (нефти, газа, угля) на водород. При сгорании водорода в кислороде образуется экологически чистый продукт — вода, а углекислый газ, вызывающий парниковый эффект, не выделяется. Предполагается, что к середине XXI в. будет освоено серийное производство автомобилей на водороде с использованием топливных элементов, в которых протекает электрохимическая реакция окисления водорода кислородом.

Задания для самостоятельного выполнения

- Объясните изменения в ряду галогеноводородов:
 - характера связи $\text{H}-\text{Hal}$;
 - энергий диссоциации молекул HHal ;
 - восстановительных свойств;
 - кислотных свойств водных растворов.
- Напишите уравнения реакций следующих превращений, укажите условия их проведения:
 - $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO} \rightarrow \text{HClO} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3$
 - $\text{KBr} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBrO}_3 \rightarrow \text{KBrO}_4$
 - $\text{AgI} \rightarrow \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_5\text{IO}_6$
- Рассчитайте теоретический расход (в час) гипохлорита натрия на окисление цианид-иона в сточных водах, содержащих 26 мг/дм³ CN^- , если в сутки сбрасывается сточная вода массой 800 т (плотность 1,02 г/см³).
- Определите массу брома, прореагировавшего со 100 см³ 0,5 М раствора HClO . Сколько образовалось при этом бромноватой кислоты?
- Бертолетова соль — хлорат калия — в присутствии катализатора при нагревании полностью разлагается с образованием O_2 . Определите массу соли, необходимую для получения O_2 в объеме, достаточном для окисления 11,2 дм³ аммиака на платиновом катализаторе до оксида азота (II).

6. Смесь твердых бромида и фторида калия растворили в воде, раствор разделили на две части, к одной добавили избыток раствора хлорида кальция, к другой — избыток раствора нитрата серебра. Осадки отфильтровали и взвесили. В первом случае масса осадка составила 9,4 г, во втором — 7,8 г. Определите массовые доли бромида и фторида калия в исходной смеси.

7. Хлорную известь $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ — отбеливатель, который, в отличие от хлора, менее опасен для человека, — можно получить пропусканием хлора через известковую воду. Рассчитайте, какую емкость надо приготовить под такой отбеливатель, полученный в результате взаимодействия хлора с 2 кг 37%-ного раствора гидроксида натрия, если для отбеливания применяется водный раствор хлорной извести с концентрацией 1,1 моль/дм³ и плотностью 2,1 г/см³.

8. Для очистки воды, предназначенной для подачи в систему водопровода, применяют процесс хлорирования. Какой объем Cl_2 потребуется для очистки 150 т воды при $T = 23^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении 740 мм рт. ст., если для очистки 1 т воды расходуется 7,1 кг хлора Cl_2 ?

9. Гидрид LiH может служить экологически чистым топливом. При взаимодействии данного вещества с водой выделяется водород, продуктом горения которого является вода. Какую массу LiH надо взять для двигателя, если 9 дм³, загруженные в качестве компонента топлива, должны составлять двойной избыток по отношению к количеству, рассчитанному по уравнению? Определите, какой путь (км) может пройти автомобиль на этом топливе, если за 1 км пути сгорает 5 дм³ водорода, взятого при температуре 27°C и давлении $506,5 \cdot 10^3$ Па.

10. В медицине для промывания ран используют раствор пероксида водорода. Вычислите, какой объем кислорода участвует в процессе дезинфекции, если на рану нанесли 3,6 г раствора пероксида водорода, 2 % которого превратилось в кислород, причем в процессе участвует только десятая часть образованного кислорода? Температура поверхности тела 37°C , атмосферное давление 754 мм рт. ст.

МОДУЛЬ 3

ЭНЕРГЕТИКА И СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Глава 13. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

13.1. Общие понятия

Все химические процессы протекают с выделением или поглощением тепловой энергии. Закономерности обмена энергией между системой, в которой протекает процесс, и окружающей средой изучает химическая термодинамика. Она позволяет определить, не проводя экспериментов, принципиальную возможность процесса, условия и пределы его протекания, оценить степень превращения реагирующих веществ и рассчитать тепловой эффект реакций.

Рассмотрим некоторые понятия, используемые в термодинамике.

Системой называется совокупность веществ, находящихся во взаимодействии, и теоретически или фактически выделенная из окружающей среды.

По взаимодействию с окружающей средой различают изолированные, закрытые и открытые системы.

Изолированная система не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Закрытая система может обмениваться с окружающей средой только энергией.

Открытая система может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией.

Система может быть *однородной*, или *гомогенной*, и *неоднородной*, или *гетерогенной*.

Система характеризуется *параметрами состояния*: давлением p , объемом V , температурой T , концентрацией C и др.

Уравнение состояния 1 моль *идеального газа* (его также называют уравнением Менделеева — Клапейрона) имеет вид

$$pV = RT.$$

Уравнение состояния 1 моль *реального газа* известно как уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Система и происходящие в ней процессы характеризуются также *функциями состояния*, которые зависят от параметров состояния и не зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое. К ним относятся *внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , изобарно-изотермический потенциал* (или *свободная энергия Гиббса*) G и др.

Параметры состояния изменяются при протекании в системе процессов. Различают *изобарические, изотермические, изохорные процессы*, протекающие при постоянных параметрах p , T или V , а также *равновесные (обратимые), неравновесные (необратимые), самопроизвольные*, которые протекают без затрат энергии извне, и др.

13.2. Первый закон термодинамики

Обмен энергией между системой, в которой протекает химическая реакция, и окружающей средой происходит в виде тепловой энергии Q и работы W согласно *закону сохранения энергии*:

$$Q = \Delta U + W. \quad (13.1)$$

Уравнение (13.1) выражает **первый закон термодинамики**:

теплота Q , сообщенная системе, расходуется на повышение внутренней энергии ΔU системы и совершение системой работы W над окружающей средой.

Под *внутренней энергией U системы* понимается общий запас энергии, включающий в себя энергию поступательного и вращательного движения молекул, колебательного движения атомов, движения электронов в атомах, внутриядерную энергию, за исключением кинетической энергии системы в целом и ее потенциальной энергии.

Изменение внутренней энергии как термодинамической функции состояния не зависит от пути перехода системы из одного со-

стояния в другое и определяется только значениями параметров в начальном и конечном состояниях.

Теплота Q и работа W зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое и потому не относятся к функциям состояния.

Для *элементарных процессов*, в которых система получает элементарное как угодно малое, но конечное, количество теплоты δQ и совершает элементарную работу δW , изменение внутренней энергии dU бесконечно мало. Тогда и уравнение (13.1) принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (13.2)$$

Для изопроцессов, протекающих при каком-либо постоянном параметре, уравнение (13.2) преобразуется в другие выражения.

Рассмотрим применение первого закона термодинамики к некоторым процессам.

Изотермический процесс ($T = \text{const}$). Изменение внутренней энергии U системы, содержащей идеальный газ, зависит только от температуры, т. е. $dU_T = 0$. В этом случае первый закон термодинамики формулируется так: теплота, сообщенная системе при постоянной температуре, расходуется на совершение работы против внешнего давления (работы расширения), а уравнение (13.2) принимает вид

$$\delta Q_T = \delta W_T = p dV = RT \frac{dV}{V}.$$

Работа расширения может быть вычислена через изменение объема или давления:

$$Q_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (13.3)$$

Изохорный процесс ($V = \text{const}$). Поскольку работа расширения $\delta W_V = 0$, то теплота, сообщенная системе в изохорном процессе, расходуется на повышение внутренней энергии системы:

$$\delta Q_V = dU_V.$$

Изменение внутренней энергии системы можно выразить через теплоемкость изохорного процесса c_V :

$$Q_V = \delta U = c_V (T_2 - T_1). \quad (13.4)$$

Изобарный процесс ($p = \text{const}$). Уравнение (13.2) сохраняет свой вид:

$$\delta Q = dU + \delta W.$$

Преобразуем уравнение (13.2), записав работу расширения иначе — с учетом равенства $\delta W = pdV$:

$$\delta Q = dU + pdV.$$

Для изобарного процесса можно ввести p под знак дифференциала $\delta W = d(pV)$. Поскольку сумма дифференциалов равна дифференциалу суммы, то справедлива запись:

$$\delta Q = dU + pdV = d(U + pV).$$

Обозначим сумму $(U + pV)$ через H и назовем ее *энтальпией* (или *энергосодержанием*) системы. Уравнение (13.2) принимает вид

$$\delta Q = dH = c_p dT,$$

где c_p — теплоемкость системы, в которой протекает изобарный процесс.

В конечных разностях уравнение запишем следующим образом:

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 = c_p(T_2 - T_1). \quad (13.5)$$

В изобарном процессе теплота, сообщенная системе, расходуется на повышение энтальпии системы.

Большинство химических реакций протекает или при постоянном объеме, т. е. в закрытом сосуде, например в автоклаве, или при постоянном давлении, т. е. в открытом сосуде, например в колбе, причем часто при атмосферном давлении $p = 101,3$ кПа, и сопровождается выделением или поглощением теплоты.

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются **экзотермическими**, с поглощением теплоты — **эндотермическими**.

Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в реакции при постоянном давлении или постоянном объеме и одинаковых температурах начального и конечного состояний системы, называется **тепловым эффектом химической реакции**.

Изучением тепловых эффектов химических реакций занимается **термохимия**. Химические уравнения, в которых приводится тепловой эффект реакции, называются **термохимическими**; в них также указывается фазовое состояние вещества (жидкое, газообразное, твердое).

В термохимии, в отличие от химической термодинамики, процессы рассматриваются с точки зрения окружающей среды, а потому знаки тепловых эффектов обратные:

$$\bar{Q}_p = -\Delta_r H; \quad \bar{Q}_V = -\Delta_r U,$$

где \bar{Q}_p и \bar{Q}_V — термохимические тепловые эффекты соответственно изобарного и изохорного процессов; $\Delta_r H$ и $\Delta_r U$ — термодинамические тепловые эффекты (индекс r от англ. *reaction* — реакция).

Для экзотермических реакций тепловые эффекты:

$$p = \text{const} \quad \Delta_r H < 0, \quad \bar{Q}_p > 0;$$

$$V = \text{const} \quad \Delta_r U < 0, \quad \bar{Q}_V > 0;$$

для эндотермических реакций соответственно:

$$p = \text{const} \quad \Delta_r H > 0, \quad \bar{Q}_p < 0;$$

$$V = \text{const} \quad \Delta_r U > 0, \quad \bar{Q}_V < 0.$$

Установим связь между тепловыми эффектами изобарного и изохорного процессов:

$$Q_p = Q_V + p\Delta V, \quad (13.6)$$

т. е. они различаются на величину работы расширения идеального газа.

Из уравнения состояния идеального газа для n моль газа получаем:

$$pV = nRT,$$

тогда первый закон термодинамики можно записать в виде:

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT,$$

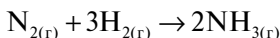
или

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (13.7),$$

где $\Delta n = \sum n_{(\text{прод., г})} - \sum n_{(\text{реак., г})}$.

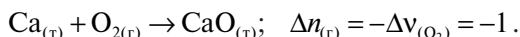
Изменение количества моль газообразных продуктов и реагентов в процессе можно выразить через стехиометрические коэффициенты, стоящие в уравнении реакции, например:

для гомогенной реакции



$$\Delta n = \Delta v_{(\text{г})} = v_{(\text{NH}_3)} - v_{(\text{N}_2)} - v_{(\text{H}_2)} = 2 - 1 - 3 = -2;$$

для гетерогенной реакции



В общем виде:

$$\Delta n_{(\text{г})} = \Delta v_{(\text{г})} = \sum v_{(\text{прод., г})} - \sum v_{(\text{реак., г})}.$$

13.3. Закон Гесса. Термохимические расчеты

Основной закон термохимии (или закон постоянства сумм теплот реакций) сформулирован Г.И. Гессом и носит его имя:

тепловой эффект реакции, проводимой при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути осуществления реакции и определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Пусть точка 1 (рис. 13.1) отвечает исходному состоянию системы, точка 4 — конечному. Согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции при переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 4 можно выразить через тепловые эффекты отдельных стадий:

$$\Delta H_{1-4} = \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3} + \Delta H_{3-4} = \Delta H_{1-5} + \Delta H_{5-4}.$$

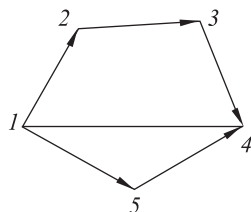
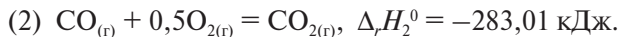
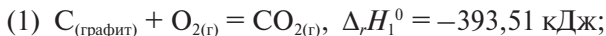


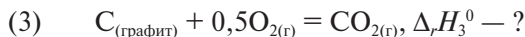
Рис. 13.1. Схематическое изображение закона Гесса

Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты химических реакций, которые сложно осуществить экспериментально, используя *метод термохимических схем*. Разберем метод на примере.

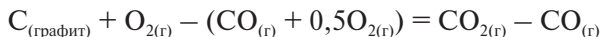
Пример 13.1. Определите тепловой эффект реакции окисления графита до оксида углерода (II) при: а) постоянном давлении; б) постоянном объеме, если известны тепловые эффекты процессов, протекающих при $p = 101,3$ кПа и $T = 298$ К:



Решение. Запишем уравнение искомой реакции:



В соответствии с законом Гесса искомое уравнение (3) можно получить, если из уравнения (1) вычесть уравнение (2), рассматривая их как алгебраические:



Сокращая подобные члены, получаем искомое уравнение (3):



а) При $p = \text{const}$ тепловой эффект реакции (3) будет:

$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_2^0 = -393,51 - (-283,01) = -110,5 \text{ кДж};$$

б) при $V = \text{const}$ тепловой эффект реакции (3), в соответствии с уравнением (13.7) равен:

$$\begin{aligned} \Delta_r U_3 &= \Delta H_3 - \Delta_r n_{(r)} RT = \\ &= (-110,5) - [(1 - 0,5) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298] = -111,74 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Тепловой эффект химической реакции рассчитывается для конкретного уравнения; при изменении стехиометрических коэффициентов изменяется и величина теплового эффекта реакции.

Тепловой эффект зависит от природы реагирующих веществ, их физического состояния, температуры и давления.

Обычно термодинамические функции определяют при *стандартных условиях*: давлении $p = 101,3 \text{ кПа}$ и постоянной температуре, часто принимаемой как $T = 298 \text{ К}$.

За *стандартное состояние вещества* принимают наиболее устойчивое состояние чистого вещества при стандартном давлении и температуре $T = 298 \text{ К}$.

Из закона Гесса вытекают два следствия.

Следствие 1. Стандартный тепловой эффект реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \nu_j \Delta H_{fj, 298(\text{прод})}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{fi, 298(\text{реаг})}^0, \quad (13.8)$$

где $\Delta H_{f, 298}^0$ — теплота (или энтальпия) образования соответственно продукта j или реагента i ; нижний индекс f означает «образование» (от англ. *formation*); верхний индекс 0 — стандартное давление; 298 — значение температуры, К; ν — стехиометрический коэффициент в уравнении реакции.

Следствие 2. Стандартный тепловой эффект реакции равен разности суммы теплот сгорания реагентов и суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{ci, 298(\text{реаг})}^0 - \sum \nu_j \Delta H_{cj, 298(\text{прод})}^0, \quad (13.9)$$

где $\Delta H_{c, 298}^0$ — теплота (или энтальпия) сгорания соответственно продукта j или реагента i ; нижний индекс c означает «сгорание» (от англ. *combustion*).

Под *теплотой* (или *энтальпией*) *образования* $\Delta H_{f, 298}^0$ *вещества* понимают теплоту образования 1 моль вещества из простых веществ, находящихся в устойчивом состоянии при стандартном давлении и температуре 298 К. Значения теплоты (или энтальпии) образования простых веществ, устойчивых при стандартном давлении и температуре 298 К, приняты равными нулю.

Так, энтальпия образования углекислого газа CO_2 в соответствии с приведенной в примере 13.1 реакцией $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$ будет $\Delta H_{f, 298 \text{ CO}_2}^0 = -393,51 \text{ кДж/моль}$, поскольку энтальпии образования графита и кислорода приняты равными нулю.

Энтальпия образования соединений может быть как отрицательной, так и положительной величиной. Если стандартная энтальпия образования соединения отрицательна, то это означает, что соединение более устойчиво по сравнению с простыми веществами, из которых оно образовано; если энтальпия положительна, то соединение менее устойчиво, в отличие от простых веществ, образовавших его.

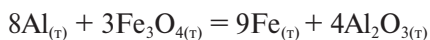
По величине $\Delta H_{f, 298}^0$ можно оценивать устойчивость разных соединений. Так, Al_2O_3 ($\Delta H_{f, 298}^0 = -1675 \text{ кДж/моль}$) значительно устойчивее, чем ZnO ($\Delta H_{f, 298}^0 = -350,6 \text{ кДж/моль}$), а золото практически не окисляется, так как энтальпия образования оксида золота (III) очень невелика ($\Delta H_{f, 298}^0 (\text{Au}_2\text{O}_3) = -3,0 \text{ кДж/моль}$).

Пример 13.2. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции горения термитной смеси, используя значения стандартных энтальпий образования веществ. Определите теплотворную способность 1 моль алюминия.

Примечание. Стандартные значения энтальпии образования веществ представлены в приложении (табл. П1).

Решение. Для получения повышенного теплового воздействия при сварке рельсов применяют термитную смесь. Реакция взаимодействия компонентов смеси (алюминия и магнетита) активируется легко поджигаемым магнием, сопровождается выделением теплоты.

Реакция протекает согласно уравнению



$$\Delta H_{f, 298}^0, \text{ кДж/моль} \quad 0 \quad (-1117) \quad 0 \quad (-1675)$$

В соответствии с уравнением (13.8) стандартный тепловой эффект реакции:

$$\Delta_r H_{f, 298}^0 = 9\Delta H_{f, 298(\text{Fe})}^0 + 4\Delta H_{f, 298(\text{Al}_2\text{O}_3)}^0 - 8\Delta H_{f, 298(\text{Al})}^0 - \\ - 3\Delta H_{f, 298(\text{Fe}_3\text{O}_4)}^0 = 9 \cdot 0 + 4 \cdot (-1675) - 8 \cdot 0 - 3 \cdot (-1117) = -3349 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta_r H^0 < 0$, реакция экзотермическая, т. е. протекает с выделением теплоты.

При сгорании 1 моль алюминия выделяется теплота:

$$\bar{Q}_p = -\Delta H_{298}^0 = +\frac{3349}{8} = +418,63 \text{ кДж/(моль Al)}.$$

Под **теплотой** (или **энтальпией**) **сгорания** $\Delta H_{c, 298}^0$ **вещества** понимают теплоту окисления 1 моль вещества кислородом с образованием $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{SO}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, галогеноводородов $\text{HNaI}_{(\text{г})}$, $\text{N}_{2(\text{г})}$, высших оксидов элемента $\text{Э}_2\text{O}_z$, значения теплоты (или энтальпии) сгорания которых приняты равными нулю.

Стандартные значения теплоты образования (для неорганических веществ) или сгорания (для органических веществ) приведены в соответствующих справочниках.

Пример 13.3. Определите тепловой эффект реакции образования этилацетата, используя стандартные значения энтальпии сгорания веществ.

Решение. Реакции образования этилацетата протекают в растворе при взаимодействии уксусной кислоты и этанола:



$$\Delta H_{c, 298}^0, \text{ кДж/моль } (-874,58) \quad (-1370,68) \quad (-2246,39) \quad 0$$

В соответствии с уравнением (13.9) запишем стандартный тепловой эффект реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 \quad \Delta_r H_{298}^0 = \Delta H_{c, 298(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)}^0 + \Delta H_{c, 298(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})}^0 - \Delta H_{c, 298(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2)}^0 - \\ - \Delta H_{c, 298(\text{H}_2\text{O})}^0 = (-874,58) + (-1370,68) - (-2246,39) - 0 = +1,13 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta_r H_{298}^0 > 0$, реакция эндотермическая, т. е. протекает с поглощением теплоты.

При точных расчетах тепловых эффектов реакций при температурах, отличных от 298 К, необходимо учитывать *температурную зависимость энтальпии*, которая тем значительнее, чем больше сумма значений теплоемкости продуктов реакции отличается от суммы значений теплоемкости исходных веществ. Зависимость теплового эффекта от температуры описывается *уравнением Кирхгофа*:

$$\frac{d}{dT}(\Delta_r H_T^0) = \Delta_r c_p, \quad \frac{d}{dT}(\Delta_r U_T^0) = \Delta_r c_v, \quad (13.10)$$

или в интегральной форме:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r c_p dT, \quad (13.11)$$

где $\Delta_r c_p = \sum \nu_j c_{p_j}(\text{прод}) - \sum \nu_i c_{p_i}(\text{реак})$.

Температурная зависимость теплоемкости вещества обычно выражается уравнением

$$c_p = a + bT + c'/T^2,$$

где a , b , c' — коэффициенты, которые приводятся в справочниках термодинамических величин.

Первый закон термодинамики рассматривает процессы как уже свершившиеся и не позволяет выявить возможность и направление процесса, полноту его протекания, концентрации участников по окончании реакции, что составляет основные задачи химии.

Так, водород и кислород в обычных условиях энергично реагируют, иногда со взрывом, образуя воду, но при электролизе или нагревании свыше 4000 К вода разлагается на водород и кислород. Изменение энтальпии в прямом и обратном направлении будет одинаковым, только в первом случае энергия выделяется, а во втором — затрачивается, т. е. первый закон термодинамики не определяет направление возможного протекания процесса в конкретных физических условиях.

13.4. Второй закон термодинамики. Понятие об энтропии

Принципиальную возможность и пределы протекания процесса определяет *второй закон термодинамики*, который имеет несколько формулировок.

Одной из формулировок *второго закона* является *постулат Клаузиуса*:

«теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому».

В постулате Клаузиуса указано направление самопроизвольного протекания процесса передачи теплоты: от более нагретого к

менее нагретому. Более нагретое вещество находится в менее упорядоченном состоянии, что позволило Клаузиусу ввести новую термодинамическую функцию — *энтропию* S , характеризующую степень неупорядоченности системы. Энтропия связана с термодинамической вероятностью состояния системы *уравнением Больцмана*

$$S = k \ln w,$$

где $k = \frac{R}{N_A}$ — постоянная Больцмана, равная отношению универсальной газовой постоянной R к числу Авогадро N_A ; w — термодинамическая вероятность, т. е. количество возможных микросостояний, определяющих данное макросостояние. Микросостояние характеризуется параметрами отдельной частицы, макросостояние — усредненными параметрами всей совокупности частиц, которых в 1 моль вещества содержится порядка $6 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро), т. е. термодинамическая вероятность $w \gg 1$.

В изолированной системе энтропия определяет направление процесса: в такой системе самопроизвольно могут протекать процессы, в которых энтропия возрастает, т. е. $\Delta S > 0$.

Эта формулировка является другим выражением второго закона термодинамики.

Самопроизвольный процесс необратим, в изолированной системе он протекает без затрат энергии.

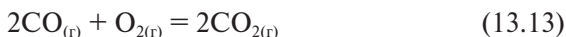
Однако системы, в которых совершаются *химические процессы*, не бывают изолированными, так как они обмениваются энергией и веществом с окружающей средой. В первом приближении их можно рассматривать как *закрытые*, в которых *отсутствует обмен веществом*.

Энтропия в закрытых системах может как увеличиваться, так и уменьшаться. Энтропия возрастает при переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Например, в реакции, протекающей в закрытом объеме,



увеличивается количество газообразных веществ в продуктах реакции, а значит, расширяются способы реализации данного состояния, что приводит к возрастанию энтропии.

В ходе реакции



энтропия уменьшается, так как количество газообразных веществ в продуктах реакции снижается. Известно, что реакции (13.12) и (13.13) протекают самопроизвольно при небольшом нагревании и сопровождаются выделением большого количества теплоты.

Изменение энтропии в процессе связано с теплотой процесса:

для обратимых процессов $\Delta S = \frac{Q}{T}$,

для необратимых процессов $\Delta S > \frac{Q}{T}$.

Размерность энтропии $S = [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$ совпадает с размерностью теплоемкости, но энтропия характеризует теплоту, которая не может быть превращена в работу.

Абсолютное значение энтропии для всех чистых веществ при любой температуре можно определить на основании **третьего закона термодинамики**, согласно которому

энтропия чистого вещества при абсолютном нуле принимается равной нулю.

Стандартная энтропия относится к 1 моль вещества при стандартном давлении $p = 101,3 \text{ кПа}$ и любой температуре, обычно принимаемой $T = 298 \text{ К}$, и обозначается S_{298}^0 .

Стандартная энтропия простого вещества при $T = 298 \text{ К}$ не равна нулю.

Для расчета изменений энтропии в обратимых процессах применяют первый и второй законы термодинамики.

Второй закон термодинамики в дифференциальном виде записывают так:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ или } TdS \geq \delta Q. \quad (13.14)$$

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики имеет вид

$$TdS \geq \delta U + pdV. \quad (13.15)$$

Для обратимого процесса уравнение (13.15) принимает вид равенства

$$TdS = \delta U + pdV, \quad (13.16)$$

откуда

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}. \quad (13.17)$$

В термодинамике постулируется, что

каждый необратимый процесс заканчивается установлением обратимого равновесного процесса.

Рассмотрим изменение энтропии в обратимых процессах.

1. *Изменение энтропии при изотермическом расширении идеального газа*

Из уравнения (13.17) при $T = \text{const}$ следует уравнение

$$dS_T = R \frac{dV}{V},$$

интегрируя которое от начального (1) до конечного (2) состояния газа, получаем:

$$\Delta S_T = S_2 - S_1 = \int_1^2 R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (13.18)$$

2. *Изменение энтропии при фазовых переходах первого рода*

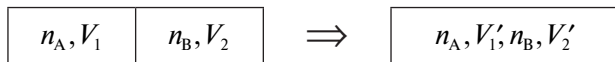
К фазовым переходам первого рода относятся процессы плавления, кипения, сублимации, растворения, которые протекают как изобарно-изотермические. Для них изменение энтропии

$$p, T = \text{const}: dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} \quad \text{или} \quad \Delta_{\text{tr}} S = \frac{\Delta_{\text{tr}} H}{T_{\text{tr}}}, \quad (13.19)$$

где $\Delta_{\text{tr}} S$ — изменение энтропии при фазовом переходе; $\Delta_{\text{tr}} H$ — теплота перехода; T_{tr} — температура перехода (tr от англ. *transition* — переход, превращение).

3. *Изменение энтропии при смешении идеальных газов*

Рассмотрим процесс самопроизвольного смешения при постоянной температуре n_A моль газа А и n_B моль газа В, которые находятся в сосуде, разделенном перегородкой на объемы V_1 и V_2 , после удаления перегородки:



После удаления перегородки каждый газ будет расширяться, занимая весь объем сосуда $V = V_1 + V_2$ и тем самым изменяя свой начальный объем V_1 до V'_1 и V_2 до V'_2 :

$$V'_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2}; \quad V'_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2}.$$

Поскольку объемы газов при смешении изменяются, то в соответствии с уравнением (13.15) будет изменяться энтропия каждого компонента.

Изменение энтропии каждого компонента (в общем случае i -го компонента) при смешении ($\Delta_{\text{mix}}S_i$) (mix от англ. *mixture* — смесь, смешение) будет:

$$\Delta_{\text{mix}}S_i = R \ln \frac{V}{V_i} = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_i} = -R \ln \frac{V_i}{V_1 + V_2}.$$

Отношение объема данного газа к объему смеси газов есть *объемная доля газа*. Для идеальных газов объемная доля равна *мольной* (или *мольной*) доле X_i , которая определяется отношением количества данного газа (моль) к сумме всех газов (моль) в смеси:

$$X_i = \frac{V_i}{\sum V_i} = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Общее изменение энтропии при смешении i компонентов равно сумме изменений энтропии каждого компонента:

$$\Delta_{\text{mix}}S = \sum_1^i \Delta_{\text{mix}}S_i = -R \int_1^i n_i \ln X_i. \quad (13.20)$$

Для 1 моль компонента в смеси приращение энтропии:

$$\Delta_{\text{mix}}S_i = -R \ln X_i. \quad (13.21)$$

Так как $X_i < 1$, то $\Delta_{\text{mix}}S_i > 0$, т. е. энтропия компонента в смеси возрастает.

Энтропия 1 моль компонента в смеси:

$$S'_i = S_{298}^0 - R \ln X_i, \quad (13.22)$$

где S_{298}^0 — энтропия 1 моль компонента при стандартном давлении и $T = 298$ К, обычно называемая *стандартной энтропией вещества*.

4. Изменение энтропии при нагревании

Для изобарного процесса изменение энтропии при нагревании определим из уравнения

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{c_p dT}{T},$$

интегрируя которое в пределах от $T = 0$ до T , получаем:

$$\Delta S = \int_0^T dS = \int_0^T c_p \frac{dT}{T}.$$

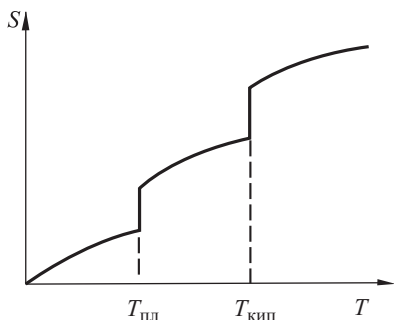


Рис. 13.2. Изменение энтропии при нагревании

В достаточно широком температурном диапазоне необходимо учитывать изменение теплоемкости при нагревании, а также при фазовых переходах, при которых она возрастает скачкообразно, что определяет аналогичное изменение энтропии при нагревании (рис. 13.2).

5. Изменение энтропии в реакции

Когда реакция протекает при заданных температуре и давлении, изменение энтропии равно разности абсолютных значений энтропии продуктов реакции и реагентов.

Для стандартного давления и $T = 298 \text{ К}$ изменение энтропии в реакции $\Delta_r S_{298}^0$ рассчитывается по уравнению

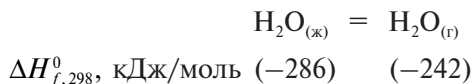
$$\Delta_r S_{298}^0 = \int_1^j v_j S_{298,j}^0 - \int_1^i v_i S_{298,i}^0, \quad (13.23)$$

в котором индекс i относится к реагентам, j — к продуктам реакции, v — к стехиометрическим коэффициентам в уравнении.

Пример 13.4. Вычислите изменение энтропии при испарении 1 моль воды при стандартном давлении и температуре 298 К. Объясните, увеличивается или уменьшается энтропия воды при испарении.

Примечание. Стандартные значения энтропии веществ приведены в приложении (табл. П2).

Решение. Процесс можно описать уравнением



Теплота испарения воды:

$$\Delta_{\text{тр}} H = \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -242 - (-286) = 44 \text{ кДж},$$

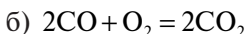
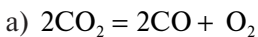
т. е процесс испарения эндотермический.

Рассчитаем изменение энтропии воды в соответствии с уравнением (13.19):

$$\Delta_{\text{тр}} S = \frac{\Delta_{\text{тр}} H}{T_{\text{тр}}} = \frac{44\,000}{298} = 147,65 \text{ Дж/К}.$$

Энтропия воды увеличивается, так как возрастает неупорядоченность системы при переходе воды из жидкого состояния в газообразное.

Пример 13.5. Вычислите изменение энтропии в реакциях при стандартном давлении и температуре 298 К:



Стандартные значения энтропии веществ:

Вещество	CO_2	CO	O_2
S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	214	197	205

Укажите какая реакция протекает самопроизвольно.

Решение. Изменение энтропии в каждой реакции вычисляем по уравнению (13.23):

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta_r S_{298}^0 &= 2S_{298, \text{CO}}^0 + S_{298, \text{O}_2}^0 - 2S_{298, \text{CO}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot 197 + 205 - 2 \cdot 214 = +171 \text{ Дж/К;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{б) } \Delta_r S_{298}^0 &= 2S_{298, \text{CO}_2}^0 - S_{298, \text{O}_2}^0 - 2S_{298, \text{CO}}^0 = \\ &= 2 \cdot 214 - 205 - 2 \cdot 197 = -171 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

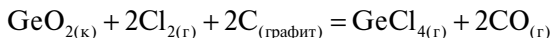
В соответствии с вышеизложенным реакция (а), в которой энтропия возрастает, должна бы протекать самопроизвольно в атмосферных условиях, однако опыт показывает, что в прямом направлении в этих условиях может протекать только реакция (б), в которой энтропия уменьшается. Таким образом, ответить на вопрос однозначно нельзя.

Изменение энтропии определяет направление протекания процесса только в изолированной системе, в которой отсутствует теплообмен с окружающей средой. Химические реакции всегда сопровождаются тепловыми эффектами, поэтому изменение энтропии является недостаточным критерием для однозначного определения направления химической реакции.

Задания для самостоятельного выполнения

1. При растворении нитрата аммония в воде температура системы снизилась на несколько градусов. Экзотермическим или эндотермическим является этот процесс?

2. Вычислите стандартный тепловой эффект реакции



при изобарном $\Delta_r H_{298}^0$ и изохорном $\Delta_r U_{298}^0$ ее проведении.

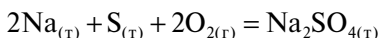
Стандартные значения энтальпии образования веществ $\Delta H_{f,298}^0$:

Вещество	$\text{GeO}_{2(\text{к})}$	$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	$\text{C}_{(\text{графит})}$	$\text{GeCl}_{4(\text{г})}$	$\text{CO}_{(\text{г})}$
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/(моль · К)	–580,02	0,0	0,0	–495,10	–110,52

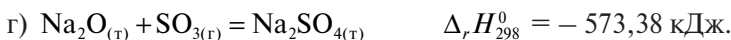
3. Определите стандартную энтальпию образования оксида азота (II), если при сгорании 1 моль аммиака в кислороде в присутствии катализатора (продуктом окисления аммиака является NO) выделилось 292,5 кДж теплоты, а в отсутствие катализатора (продуктом окисления аммиака является N_2) выделилось 382 кДж. Напишите уравнения реакций сгорания NH_3 и образования NO из простых веществ.

4. В одном из основных конструкционных материалов — чугуна — массовая доля углерода составляет 4,1 %. Определите энтропию 1 моль углерода в сплаве, если стандартная энтропия углерода $S_{298}^0 = 5,74$ Дж/(моль · К).

5. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$ из простых веществ по реакции



если известны стандартные значения энтальпии следующих реакций:



6. Газовые выбросы тепловых станций и двигателей внутреннего сгорания содержат оксиды азота, образование которых можно представить уравнениями:



Рассчитайте тепловые эффекты реакций при стандартном давлении и температуре 298 К и укажите, какая из них является эн-

дотермической, какая — экзотермической. Протекание какой реакции наиболее вероятно? Для решения воспользуйтесь данными табл. П1.

7. Одним из вредных компонентов выхлопных газов двигателя внутреннего сгорания является оксид углерода (II). Его можно нейтрализовать окислением:



Определите изменение энтальпии и энтропии реакции при стандартном давлении и температуре 298 К (см. табл. П1).

8. При производстве хлора для водоочистительной станции используют реакцию разложения поваренной соли под действием электрического тока. Рассчитайте тепловой эффект реакции, если на производство 1 т хлора таким способом требуется $1,155 \cdot 10^7$ кДж энергии. Каков знак изменения энтальпии в результате реакции?

9. В ракете в качестве горючего используется жидкий гидразин N_2H_4 , а в качестве окислителя — оксид азота (IV) N_2O_4 ⁴. Вычислите количество теплоты, выделяющейся при использовании N_2O_4 в качестве окислителя, и сравните с количеством теплоты, выделяющейся при использовании кислорода в качестве окислителя. Продукты сгорания — $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{N}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Условия примите стандартные. Необходимые для расчета данные приведены ниже:

Вещество	N_2H_4	N_2O_4	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	O_2	N_2
$\Delta H_{f, 298}^0$,					
кДж/(моль · К)	58,3	11,11	–285,83	0	0

10. В ракетах другого типа также в качестве ракетного топлива используется гидразин N_2H_4 , в качестве окислителя — кислород. Определите, сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг N_2H_4 , и сравните с количеством теплоты, выделяемой при сгорании 1 кг октана C_8H_{18} . Продукты сгорания — $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{N}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Условия примите стандартные. Для ответа используйте стандартные значения энтальпии образования веществ:

Вещество	N_2H_4	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	C_8H_{18}	CO_2
$\Delta H_{f, 298}^0$,				
кДж/(моль · К)	58,3	–285,83	–249,95	–393,5

⁴ Тимпат И. Ракетные двигатели на химическом топливе. М.: Мир, 1990. С. 52.

Глава 14. НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

14.1. Энергия Гиббса

Как показано в главе 13, изменения энтальпии или энтропии не могут однозначно указать направление процесса в закрытой системе, поскольку изменяется как энергия, так и энтропия.

Энергия Гиббса, или **изобарно-изотермический потенциал G** , — термодинамическая функция, включающая в себя в качестве единого целого энтальпийную и энтропийную составляющие, позволяет определить направление процесса:

$$G = U + pV - TS = H - TS. \quad (14.1)$$

Энергия Гиббса является *термодинамическим критерием* направленности изобарно-изотермических ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) процессов:

$\Delta G < 0$ — если энергия Гиббса уменьшается, процесс может протекать самопроизвольно;

$\Delta G > 0$ — если энергия Гиббса увеличивается, процесс невозможен;

$\Delta G = 0$ — если энергия Гиббса остается постоянной, в системе устанавливается равновесие.

Аналогично критерием, определяющим направление изохорно-изотермических процессов (V , $T = \text{const}$), является **изохорно-изотермический потенциал**, или **энергия Гельмгольца**

$$F = U - TS,$$

которая уменьшается в случае самопроизвольного (необратимого) процесса ($\Delta F < 0$) и остается постоянной для обратимого (равновесного) процесса ($\Delta F = 0$).

Химические процессы чаще протекают при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$, поэтому воспользуемся изменением энергии Гиббса ΔG для определения возможности протекания процесса. Изменение энергии Гиббса отражает влияние на направление химической реакции двух противоположных тенденций, одновременно действующих в системе:

1) стремление системы к минимуму энергии — определяется минимумом энтальпии H , так называемый энтальпийный фактор;

2) стремление системы к беспорядку — определяется максимумом энтропии S , так называемый энтропийный фактор.

В зависимости от температуры влияние одного из этих факторов на значение и знак ΔG может быть определяющим. Учитывая различие в размерности ΔH (кДж) и ΔS (Дж), произведение $T\Delta S$ с повышением температуры становится соизмеримым с величиной ΔH , что может привести к изменению знака ΔG (табл. 14.1).

Таблица 14.1

Влияние энтальпии и энтропии на направление процесса

Знаки термодинамических функций				Возможность самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении; условия протекания
ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	
< 0	> 0	< 0	< 0	Протекает при любой температуре
< 0	< 0	> 0	< 0 или > 0	Может протекать при низкой температуре при условии $ \Delta H > T\Delta S $
> 0	> 0	< 0	> 0 или < 0	Может протекать при высокой температуре при условии $ \Delta H < T\Delta S $
> 0	< 0	> 0	> 0	Принципиально не может протекать в прямом направлении, но возможен в обратном направлении

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции $\Delta_r G_T$ рассчитывают по уравнению

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T, \quad (14.2)$$

где $\Delta_r H_T$ — изменение энтальпии в реакции; $\Delta_r S_T$ — изменение энтропии в реакции.

Под *стандартной энергией Гиббса* $\Delta_r G_T^0$ следует понимать изменение энергии Гиббса при стандартных давлении p и температуре T , причем изменение энтальпии $\Delta_r H_{298}^0$ и энтропии $\Delta_r S_{298}^0$ в реакции определяется для стандартного давления и температуры 298 К:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0. \quad (14.3)$$

Стандартная молярная энергия Гиббса образования *простого вещества* принята равной нулю.

Стандартная молярная энергия Гиббса образования *сложного вещества* $\Delta_r G_{f,298}^0$ равна изменению энергии Гиббса в реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии.

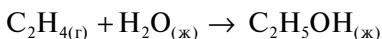
Значения $\Delta_r G_{f,298}^0$ так же, как $\Delta_r H_{f,298}^0$ и S_{298}^0 , для большинства веществ приводятся в справочниках термодинамических величин.

Изменение энергии Гиббса в реакции при стандартном давлении и температуре 298 К можно рассчитать по стандартным молярным энергиям Гиббса образования веществ:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum_j \nu_j \Delta G_{j,298}^0 - \sum_i \nu_i \Delta G_{fi,298}^0. \quad (14.4)$$

Пример 14.1. Покажите возможность получения этилового спирта гидратацией этилена при стандартном давлении и температуре 298 К.

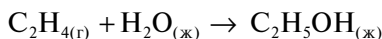
Решение. Оценим возможность получения этилового спирта:



рассчитав стандартную энергию Гиббса по уравнению (14.3):

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0.$$

Термодинамические данные возьмем из справочника:



$$\Delta H_{f,298}^0, \text{ кДж/моль} \quad (52,30) \quad (-285,83) \quad (-276,98)$$

$$S_{298}^0, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad 219,45 \quad 69,95 \quad 160,67$$

Рассчитаем стандартную энтальпию реакции $\Delta_r H_{298}^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= -276,98 - 52,30 - (-285,83) = -43,45 \text{ кДж} \end{aligned}$$

и стандартную энтропию реакции $\Delta_r S_{298}^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_4) - S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 160,6 - 219,45 - 69,95 = -128,73 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Стандартную энергию Гиббса в реакции находят следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0 = -43,45 - 298 \cdot (-128,73 \cdot 10^{-3}) = \\ &= -5,09 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta_r G_T^0 < 0$, реакция при стандартном давлении и температуре 298 К возможна.

14.2. Химическое равновесие. Константа равновесия

В классической термодинамике постулируется, что любой самопроизвольно протекающий процесс заканчивается с наступлением в системе равновесия.

Условием термодинамического равновесия является достижение наименьшего и неизменного при сохранении постоянных значений параметров значения энергии Гиббса (рис. 14.1)

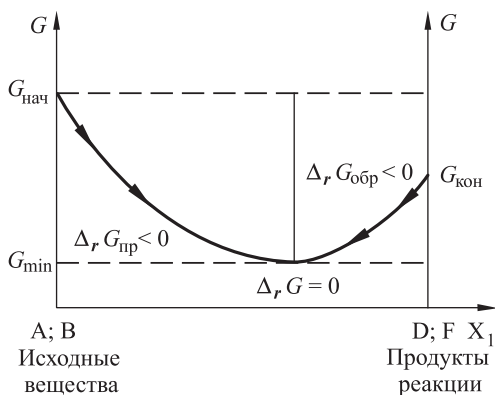


Рис. 14.1. Изменение энергии Гиббса в обратной химической реакции, протекающей в прямом ($\Delta_r G_{\text{пр}} < 0$) и обратном ($\Delta_r G_{\text{обр}} < 0$) направлениях

При равновесии

$$G = G_{\text{min}} = \text{const}, \Delta G = 0.$$

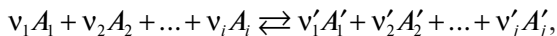
Химическое равновесие характеризуется:

- термодинамической устойчивостью, т. е. сохранением постоянного состава системы при отсутствии внешних воздействий;
- возможностью установления равновесия как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции;
- подвижностью, т. е. способностью переходить в новое состояние равновесия при внешнем воздействии или возвращаться в исходное состояние при снятии воздействия;
- динамическим характером, т. е. обратимым равновесным протеканием процесса как в прямом, так и в обратном направлении;

• количественно — константой равновесия и равновесным составом смеси.

Химический процесс в термодинамике рассматривается как идеальный, в котором участвуют вещества, находящиеся в состоянии идеального газа.

Для реакции, записанной в общем виде



в условиях равновесия при постоянной температуре отношение произведения равновесных парциальных давлений продуктов реакции к произведению равновесных парциальных давлений исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам соответственно продуктов реакции и исходных веществ, постоянно и представляет собой **константу равновесия**

$$K_p = \frac{\prod p_{j,(\text{prod})}^{\nu_j}}{\prod p_{i,(\text{reac})}^{\nu_i}}. \quad (14.5)$$

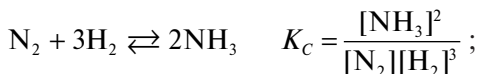
Константа равновесия для данного состояния системы ($C, P, T = \text{const}$) есть *постоянная* величина, выражается через равновесные молярные концентрации всех веществ — участников реакции (K_C) или их молярные доли (K_X). Константы K_C и K_p иногда называют *эмпирическими константами равновесия*, так как входящие в их выражение равновесные концентрации или давления обычно измеряют экспериментально.

Для газов и растворов, подчиняющихся законам идеальных газов, можно установить связь между константами K_p , K_C и K_X , используя уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева — Клапейрона) $pV = nRT$ и уравнение Дальтона $p_{\text{парц}} = p_{\text{общ}} X$:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta \nu_{(r)}} = K_X p_{\text{общ}}^{\Delta \nu_{(r)}}, \quad (14.6)$$

где $\Delta \nu_{(r)}$ — изменение количества моль газов в реакции.

Константы равновесия численно равны ($K_p = K_C = K_X$) и безразмерны, если $\Delta \nu_{(r)} = 0$; константы равновесия не равны и имеют размерность, если $\Delta \nu_{(r)} \neq 0$. Их обычно рассчитывают из известных равновесных составов реагирующих веществ. Численные значения и формы записи K_p , K_C и K_X зависят от уравнения реакции, например:



Символами веществ в квадратных скобках обозначены их равновесные концентрации.

Термодинамическая, или стандартная, константа равновесия K^0 — безразмерная величина, рассчитывается из стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = -RT \ln K^0; \quad (14.7)$$

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^0}{R}; \quad (14.8)$$

$$K^0 = e^{-\frac{\Delta_r H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^0}{R}}.$$

Термодинамическая константа равновесия K^0 может быть выражена через *относительные равновесные парциальные давления* $\tilde{p} = \frac{p}{p^0}$, где p — равновесное парциальное давление газообразного компонента; p^0 — стандартное давление, равное 101,3 кПа, или *относительные равновесные молярные концентрации* $\tilde{C} = \frac{C}{C^0}$, где C — равновесная молярная концентрация компонента в реагирующей смеси, C^0 — молярная концентрация чистого компонента, 1 моль/дм³:

$$K_p^0 = \frac{\prod \tilde{p}_{j,(prod)}^{v_j}}{\prod \tilde{p}_{i,(reag)}^{v_i}}; \quad K_C^0 = \frac{\prod \tilde{C}_{j,(prod)}^{v_j}}{\prod \tilde{C}_{i,(reag)}^{v_i}}. \quad (14.10)$$

Для реакции, в которой $\Delta v_{(r)} = 0$, все константы равновесия равны между собой.

Уравнения (14.5) и (14.10) выражают *закон действующих масс для равновесия*.

Пример 14.2. Для реакции $2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(r)}$ рассчитайте значение термодинамической константы равновесия при температуре 900 К, если $\Delta_r G_{900}^0 = -28,88$ кДж. Напишите выражение константы равновесия K_p^0 .

Решение. Стандартная энергия Гиббса связана с термодинамической константой равновесия K^0 уравнением

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}.$$

Подставляя данные, находим численное значение термодинамической константы равновесия:

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{28\,880}{8,31 \cdot 900}\right) = 47,53;$$

$$K_p^0 = \frac{\tilde{p}_{(\text{SO}_3)}^2}{\tilde{p}_{(\text{SO}_2)}^2 \tilde{p}_{(\text{O}_2)}}.$$

14.3. Подвижность химического равновесия

Химическое равновесие подвижно, при изменении какого-либо параметра оно будет смещаться в ту или иную сторону до установления нового состояния равновесия. Смещение положения равновесия при изменении параметров состояния (C , P , T) описывают уравнения изотермы и изобары химической реакции.

Уравнение изотермы описывает смещение положения равновесия при изменении концентрации:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \Pi, \quad (14.11)$$

где $\Delta_r G_T^0$ — стандартная энергия Гиббса; Π — дробь, построенная аналогично константе равновесия, но представляющая отношение неравновесных парциальных давлений или концентраций веществ, участвующих в реакции.

При достижении равновесия в системе справедливы равенства:

$$\Delta_r G_T = 0 \text{ и } \Pi = K^0 \text{ или } \Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K^0 = 0,$$

откуда

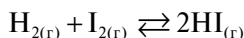
$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K^0. \quad (14.12)$$

Уравнение (14.12) называется **стандартным уравнением изотермы** химической реакции; его еще называют *частной формой изотермы*.

Уравнение (14.11) с учетом уравнения (14.12) можно записать в другой форме:

$$\Delta_r G_T = -RT \ln K^0 + RT \ln \Pi. \quad (14.13)$$

Пример 14.3. Определите, в каком направлении будет протекать реакция



при постоянных давлении и температуре, если в смеси находятся 6 моль водорода, 3 моль иода и 1 моль иодида водорода. Термодинамическая константа равновесия $K^0 = 6,25$.

Решение. Реакция протекает без изменения количества моль:

$$\Delta v_{(r)} = v_{\text{HI}} - v_{\text{H}_2} - v_{\text{I}_2} = 0.$$

Константа равновесия $K_C = K^0$. Выражение константы равновесия записываем в виде $K^0 = K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$.

Вычисляем соотношение концентраций в неравновесной смеси:

$$\Pi = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}} = \frac{1^2}{6 \cdot 3} \approx 0,055.$$

Используя уравнение (14.13), определим знак $\Delta_r G_T$:

$$\Delta_r G_T = RT \ln \frac{\Pi}{K^0} = RT \ln \frac{0,055}{6,25} < 0.$$

При заданном составе реакция протекает в прямом направлении.

Уравнение изобары описывает смещение положения равновесия при изменении температуры. Его можно получить из уравнения (14.8), продифференцировав уравнение по температуре и приняв, что при изменении температуры $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ не изменяются.

Уравнение изобары в дифференциальной форме имеет вид

$$\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} \right) = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}, \quad (14.14)$$

в интегральной форме

$$\ln \left(\frac{K_{T_2}^0}{K_{T_1}^0} \right) = \frac{\Delta_r H^0 (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}. \quad (14.15)$$

Уравнение (14.15) используется для расчета значений константы равновесия при разных температурах или для определения теплового эффекта реакции в заданном температурном интервале при известных константах равновесия.

Пример 14.4. Оцените среднее значение энтальпии реакции



если давление CO_2 в системе возрастает от $p_1 = 4,5$ кПа при температуре $T_1 = 420$ К до $p_2 = 921$ кПа при повышении температуры до $T_2 = 470$ К.

Решение. Реакция гетерогенная, константа равновесия определяется только парциальным давлением газообразного продукта реакции — CO_2 .

Среднее значение энтальпии реакции можно рассчитать на основании уравнения изобары химической реакции (14.15), откуда

$$\Delta_r H_T^0 = \frac{RT_2 T_1 \ln(K_{T_2}^0 / K_{T_1}^0)}{T_2 - T_1}.$$

Подставляя данные, получаем:

$$\Delta_r H_T^0 = \frac{8,31 \cdot 470 \cdot 420 \cdot \ln(921/4,5)}{470 - 420} = 174\,500 = 174,5 \text{ кДж}.$$

Реакция эндотермическая.

Качественная оценка влияния изменения параметров на химическое равновесие была дана А.Л. ле Шателье. Согласно принципу Ле Шателье:

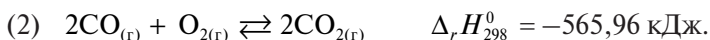
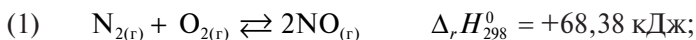
если на систему, находящуюся в состоянии истинного химического равновесия, направлено внешнее воздействие, в системе усиливается то из направлений процесса, которое противодействует произведенному воздействию, и равновесие смещается в этом же направлении.

С увеличением концентрации реагентов равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, и наоборот.

При повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, в которой участвует меньшее количество газообразных веществ, и наоборот.

Если увеличивается температура, равновесие смещается в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты (эндотермической реакции); если уменьшается температура — в сторону реакции с выделением теплоты (экзотермической реакции).

Пример 14.5. Укажите направление, в котором смещается равновесие в реакциях: а) при увеличении концентрации реагирующих веществ; б) уменьшении общего давления в системе; в) повышении температуры:



Решение. Для реакции (1) $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})}$

а) в соответствии с принципом Ле Шателье при увеличении концентрации реагирующих веществ равновесие смещается в сторону образования продукта реакции;

б) при уменьшении общего давления или при его увеличении равновесие данной реакции не смещается, поскольку реакция протекает без изменения количества молей газообразных веществ:

$$\Delta v_{(\text{г})} = \sum v_{(\text{прод})} - \sum v_{(\text{pear})} = 2 - 1 - 1 = 0;$$

в) при повышении температуры равновесие смещается в сторону образования продукта реакции NO, так как реакция эндотермическая, т. е. протекает с поглощением теплоты.

Для реакции (2) $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{г})}$

а) при увеличении концентрации реагирующих веществ равновесие смещается в сторону образования продукта реакции;

б) при снижении общего давления равновесие смещается в сторону образования продукта реакции, так как реакция протекает с уменьшением количества молей газообразных веществ:

$$\Delta v_{(\text{г})} = \sum v_{(\text{прод})} - \sum v_{(\text{pear})} = 2 - 2 - 1 = -1;$$

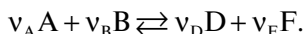
в) при повышении температуры равновесие смещается в сторону образования исходных веществ, так как реакция экзотермическая, т. е. протекает с выделением теплоты.

14.4. Вычисление равновесных составов реагирующей смеси

Зная исходный состав смеси и значение константы равновесия, можно вычислить равновесный состав реагирующих веществ, а зная равновесный состав и значение константы равновесия, можно вычислить исходный состав.

В ходе реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а продуктов реакции — увеличиваются, причем изменения концентраций будут определяться стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции.

Пусть в некоторый момент времени в системе находятся как исходные вещества, так и продукты реакции. Запишем уравнение реакции в общем виде:



Обозначим:

начальные концентрации, моль/дм ³	$C_{A,0}$	$C_{B,0}$	$C_{D,0}$	$C_{F,0}$
изменения концентраций, моль/дм ³	$(-\Delta C_A)$	$(-\Delta C_B)$	$(+\Delta C_D)$	$(+\Delta C_F)$
изменения концентраций различны.....	$(-\Delta C_A) \neq (-\Delta C_B) \neq (+\Delta C_D) \neq (+\Delta C_F)$			
изменения концентраций одинаковы при условии деления их на стехиомет- рические коэффициенты в уравнении реакции.....	$-\frac{\Delta C_A}{\nu_A} = -\frac{\Delta C_B}{\nu_B} = +\frac{\Delta C_D}{\nu_D} = +\frac{\Delta C_F}{\nu_F} = x$			
равновесные concentra- ции, моль/дм ³	$(C_{A,0} - \nu_A x) (C_{B,0} - \nu_B x) (C_D + \nu_D x) (C_F + \nu_F x)$			

Выражение константы равновесия K_C в общем виде:

$$K_C = \frac{[C_D]^{\nu_D} [C_F]^{\nu_F}}{[C_A]^{\nu_A} [C_B]^{\nu_B}} = \frac{[C_{D,0} + \nu_D x]^{\nu_D} [C_{F,0} + \nu_F x]^{\nu_F}}{[C_{A,0} - \nu_A x]^{\nu_A} [C_{B,0} - \nu_B x]^{\nu_B}}. \quad (14.16)$$

Пример 14.6. Рассчитайте равновесный состав смеси (% , мас.), образовавшейся при разложении 1 моль хлора на атомы, если $T = 3000 \text{ K}$, константа равновесия $K_C = 23,2$.

Решение. Для реакции разложения хлора $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}$ пусть на момент равновесия израсходовано x моль/дм³ Cl_2 , тогда запишем:

начальные концентрации, моль/дм³ 1 0
 равновесные концентрации, моль/дм³ $(1 - x)$ $(2x)$
 Константа равновесия реакции будет иметь вид

$$K_C = \frac{[\text{Cl}]^2}{[\text{Cl}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)} = 23,2.$$

Решая уравнение, найдем x и равновесные концентрации веществ:

$x = 0,87$ моль/дм³; $[\text{Cl}_2] = (1 - x) = 0,13$ моль/дм³, или 7,47 %;
 $[\text{Cl}] = 2x = 1,74$ моль/дм³, или 92,53 %.

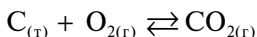
14.5. Особенности равновесия в гетерогенной системе

Химическое равновесие, устанавливающееся в гетерогенной системе, содержащие две и более фазы, имеет ряд особенностей.

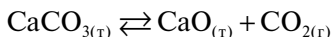
В гетерогенной системе может установиться как химическое равновесие между реагирующими веществами, так и фазовое равновесие при отсутствии реакции.

Фаза — гомогенная часть системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами, отделенная от других частей физической поверхностью раздела.

Химическая реакция в гетерогенной системе протекает на поверхности раздела фаз, примером такой реакции может служить окисление графита:

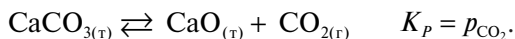
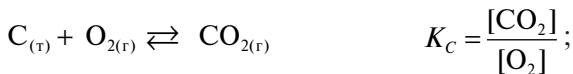


или разложение карбоната кальция:

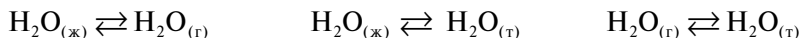


Выход продуктов реакции в этих системах при установлении равновесия не зависит от количества твердой фазы (углерода или карбоната кальция), а определяется только температурой и давлением. Поскольку парциальные давления чистых твердых веществ зависят только от температуры, они могут быть внесены в константу равновесия.

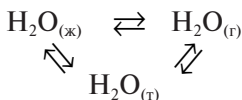
Особенностью константы равновесия в гетерогенных системах является отсутствие в ее выражении количества твердой или жидкой фазы:



Например, фазовое равновесие устанавливается в однокомпонентной системе, содержащей воду в жидком, твердом или газообразном состоянии. В этой системе устанавливаются три двухфазных равновесия:



и одно трехфазное, когда вода одновременно находится в жидком, газообразном и твердом состояниях:



Такие равновесия выразить константой равновесия невозможно.

Общим подходом к рассмотрению как химического, так и фазового равновесия в гетерогенных системах является определение числа термодинамических степеней свободы, или вариантности системы. Согласно **правилу фаз** (или **закону равновесия фаз**) Гиббса число термодинамических степеней свободы системы определяют по уравнению

$$C = K - \Phi + n, \quad (14.17)$$

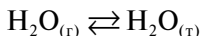
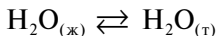
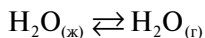
где C — число термодинамических степеней свободы, или вариантность системы, представляющая собой число параметров состояния системы (p , T , C_1 , C_2 и т. д.), произвольное изменение которых не приводит к исчезновению какой-либо фазы; K — число независимых компонентов, под которым понимают наименьшее количество веществ, достаточное для образования всех фаз данной системы; Φ — число фаз в системе; n — число параметров, влияющее на химическое равновесие; для химически реагирующих систем, как правило, $n = 2$ (давление и температура); в общем случае их может быть и больше, и меньше двух.

Число компонентов K равно количеству исходных веществ, если в системе вещества не вступают друг с другом в химические реакции. Если между исходными веществами протекают реакции, то вещества могут быть связаны определенными соотношениями, в этом случае K равно разности чисел исходных веществ и независимых реакций между ними. В курсе общей химии, как правило, рассматривается одна реакция, протекающая между веществами, поэтому K будет на единицу меньше количества веществ, участвующих в реакции.

Поле *фазовой диаграммы воды* разделено на три области: в области, ограниченной кривыми *СОВ*, вода находится в твердом состоянии, в области *СОА* — в жидком, в области *ВОА* — в газообразном состоянии (рис. 14.2).

Кривые *ОА*, *ОС* и *ОВ* представляют собой зависимости давления насыщенного водяного пара от температуры (кривые *ОА* и *ОВ*)

или температуры замерзания воды от внешнего давления (кривая OC) и характеризуют соответствующие двухфазные равновесия:



для которых число термодинамических степеней свободы C будет равно единице:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$$

В *моновариантной* системе между давлением насыщенного пара воды и температурой имеется определенная связь, выражаемая кривыми OA , OC и OB , и при изменении одного параметра, например температуры, изменяется и второй — давление.

Точка O (см. рис. 14.2), так называемая *тройная точка* воды, характеризует равновесие трех фаз, для которого число термодинамических степеней свободы будет равно нулю:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Система *безвариантная*, или *нонвариантная*, если она может существовать при вполне определенных и постоянных температуре и давлении. На рис. 14.2 равновесие отображается точкой O ($p = 0,61$ кПа, $T = 0,01$ °С). При изменении какого-либо параметра (p или T) происходит потеря одной из фаз. Например, при повышении температуры исчезает твердая фаза и система становится двухфазной.

Для реакции $\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})}$ количество степеней свободы равно двум, поскольку независимых компонентов два (три вещества, одна реакция: $K = 3 - 1 = 2$), фаз две (одна твердая и одна газообразная, так как газообразные O_2 и CO_2 не имеют границы раздела):

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

Система *двухвариантная*, или *дивариантная* — означает, что возможно независимое изменение двух параметров, например, p и T или C и T .

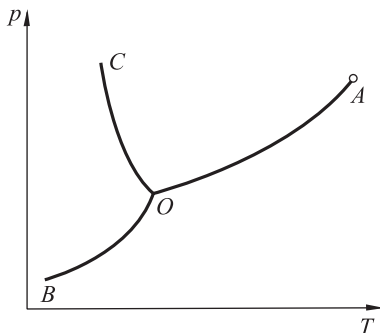


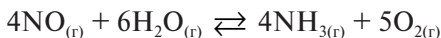
Рис. 14.2. Фазовая диаграмма воды

Для реакции $\text{CaCO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ система *моновариантна* вследствие того, что $K = 3 - 1 = 2$; $\Phi = 3$ (две твердые фазы, одна газообразная); $C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$.

Твердые вещества всегда находятся в разных фазах — между ними имеется физическая граница раздела, за исключением тех случаев, когда образуются твердые растворы, например, золото и серебро растворяются друг в друге при любых соотношениях компонентов, образуя одну твердую фазу.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Вычислите значение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ реакции при температуре 400 К:



Укажите направление, в котором реакция протекает самопроизвольно. Оцените вклад энтальпийного и энтропийного факторов в значение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ (см. табл. П1).

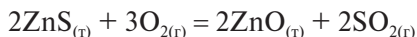
2. Определите температуру, при которой равновероятно прямое и обратное протекание реакции. Объясните, как нужно изменить температуру и давление, чтобы реакция протекала преимущественно в прямом направлении:

	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$	
$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	11,11	91,26
S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	304,35	210,64

3. Для гетерогенной реакции определите температуру, при которой в системе наступает равновесие, и равновесный состав системы, если начальные концентрации реагирующих веществ (моль/дм³) численно равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

	$\text{MnO}_{2(\text{т})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Mn}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$			
$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	−521,49	0,0	0,0	−241,81
S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	53,14	130,52	32,01	188,72

4. Исходным сырьем пирометаллургического способа получения цинка в промышленности является сульфид цинка, окисление которого происходит в соответствии с реакцией



Изменение концентрации каких веществ будет способствовать смещению равновесия в системе в сторону образования продуктов реакции? Определите концентрацию SO_2 в момент протекания реакции, когда концентрация O_2 составляет 2 моль/дм³, если при постоянной температуре равновесие в системе установилось при концентрации O_2 , равной 0,5 моль/дм³. Константа равновесия $K_C = 12,5$. Поясните, почему производство цинка представляет экологическую опасность.

5. Степень диссоциации $\text{PCl}_{5(\text{r})}$ $\alpha_1 = 0,22$ при $T_1 = 470$ К и стандартном давлении 101,3 кПа, при $T_2 = 520$ К и таком же давлении составляет $\alpha_2 = 0,86$. Рассчитайте среднее значение энтальпии разложения $\text{PCl}_{5(\text{r})}$, протекающего по реакции



6. При добыче природного газа возникают серьезные экологические проблемы ввиду наличия в нем токсичного сероводорода. Рассмотрите термодинамическую возможность превращения H_2S в элементарную серу при стандартном давлении и температуре $T = 298$ К:

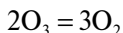
- по реакции окисления кислородом воздуха;
- по реакции окисления с помощью диоксида серы SO_2 .

Составьте уравнения реакций и рассчитайте, какое количество серы можно получить из 11,2 м³ H_2S (н. у.) и сколько потребуется для этого O_2 и SO_2 .

Стандартные значения энергии Гиббса образования веществ:

Вещество	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	$\text{O}_{2(\text{r})}$	$\text{S}_{(\text{монокл})}$	$\text{SO}_{2(\text{r})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
$\Delta G_f^0, 298,$					
Дж/моль.....	−33,8	0,0	0,19	−300,2	−228,6

7. Расстояние от озонового слоя земной атмосферы до поверхности Земли порядка 75 км. Озоновый слой поглощает ультрафиолетовое излучение Солнца, защищая от его вредного воздействия все живые организмы. Обсудите термодинамическую возможность превращения озона в кислород при стандартном давлении и температуре $T = 298$ К, предположив, что процесс описывается уравнением



Как изменяется устойчивость озона при повышении температуры?

Для ответа используйте следующие данные:

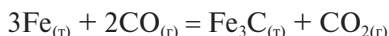
Вещество	O ₂	O ₃
$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	0,0	142,2
S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	205,0	228,8

8. Одним из вредных компонентов отработавших газов, образующихся при работе двигателей внутреннего сгорания, является оксид углерода (II). Его можно нейтрализовать окислением по реакции



Определите тепловой эффект и изменение внутренней энергии реакции при стандартном давлении и $T = 298$ К. При какой температуре в системе наступит равновесие? Если в системе установится равновесие, то какие внешние воздействия будут способствовать окислению CO? Дайте обоснованный ответ (см. табл. П1).

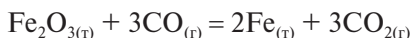
9. При сварке высоколегированных сталей (содержащих 0,02...0,03 % углерода) при температуре сварки $T = 2000$ К может происходить их науглероживание за счет реакции



Определите изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0_T$, температуру, при которой в системе устанавливается равновесие, и значение константы равновесия K_X процесса:

Вещество	Fe	CO	CO ₂	Fe ₃ C
$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	0,0	-110,5	-393,5	21
$S_{f, 298}^0$, Дж/(моль · К)	27,2	197,5	213,7	107,5

10. Реакция получения железа в доменной печи восстановлением его оксида может быть представлена уравнением



Рассчитайте изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0_T$ при стандартном давлении и температуре 298 К и 1000 К, сделайте вывод о влиянии температуры на направление протекания реакции. Определите знак теплового эффекта реакции (см. табл. П1). Газ, выходящий из домны, содержит значительное количество неиспользованного CO₂, предложите способы уменьшения его содержания.

Глава 15. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

15.1. Скорость реакции. Кинетические кривые

Химическая термодинамика позволяет оценить возможность протекания реакции и определить равновесные концентрации ее участников, но не отвечает на вопрос, как быстро устанавливается равновесие в системе и каков механизм химической реакции.

Закономерности протекания реакций во времени изучает химическая кинетика, которая вводит понятие скорости химической реакции. Химическую реакцию можно представить в виде схемы:

реагирующие вещества → переходное состояние → продукты реакции.

Под переходным состоянием понимают некое состояние, в котором разрушаются химические связи в реагентах и образуются новые химические связи в продуктах реакции.

Скорость реакции определяется количеством актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

Скорость гомогенной реакции можно выразить изменением количества вещества dn в единицу времени dt в единице объема V или изменением концентрации dC в единицу времени dt при $V = \text{const}$:

$$r = \pm \frac{dn}{dt} \frac{1}{V} = \pm \frac{dC}{dt} . \quad (15.1)$$

Знак «+» относится к скорости образования продуктов реакции, концентрация которых во времени возрастает; знак «-» относится к скорости расходования реагентов, концентрация которых во времени уменьшается (рис. 15.1). Размерность скорости реакции определяется из уравнения (15.1):

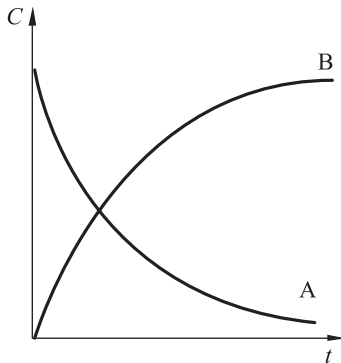


Рис. 15.1. Изменение концентрации C во времени t для реагентов A и продуктов реакции B

$$[r] = [\text{концентрация}]/[\text{время}] = [\text{моль}/\text{дм}^3 \cdot \text{с}]; [\text{моль}/\text{дм}^3 \cdot \text{мин}];$$

$$[\text{моль}/\text{дм}^3 \cdot \text{ч}]; [\text{моль}/\text{м}^3 \cdot \text{год}].$$

Скорость реакции определяется по *кинетической кривой*, которая представляет собой изменение концентрации вещества во времени и строится по экспериментальным данным.

Мгновенная скорость $r = \pm \frac{dC}{dt}$ определяется тангенсом угла наклона касательной в момент времени t (рис. 15.2).

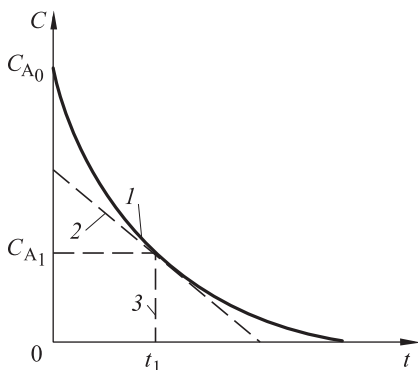


Рис. 15.2. Зависимость изменения концентрации вещества во времени:

1 — кинетическая кривая; 2 — наклон $= \left(-\frac{dC_A}{dt} \right)_{t=t_1}$ = скорость при $C_A = C_{A_1}$; 3 — концентрация в текущий момент времени t_1

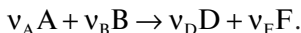
Средняя скорость реакции

$$\bar{r} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (15.2)$$

по кинетической кривой (см. рис. 15.2) определяется как изменение концентрации вещества А, равное $\Delta C = C_{A0} - C_{A1}$, за промежуток времени $\Delta t = t_1 - t_0$.

Следует различать скорость расходования реагента или образования продукта и скорость химической реакции в целом, поскольку, как правило, они не равны.

Пусть в системе протекает реакция в соответствии с уравнением

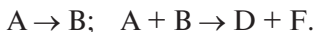


Скорость реакции можно определять по любому компоненту, но они будут равны только при условии, если учтены стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{\nu_D} \frac{dC_D}{dt} = +\frac{1}{\nu_F} \frac{dC_F}{dt}. \quad (15.3)$$

Химические реакции подразделяют на элементарные (одностадийные) и сложные (многостадийные).

Элементарная реакция протекает в одну стадию:



Большинство химических реакций — *сложные*. Уравнение реакции не отражает механизма сложной реакции, оно отражает результат протекания нескольких элементарных стадий. Для сложной реакции, протекающей в несколько стадий, скорость отдельных ее стадий может быть больше или меньше скорости реакции в целом.

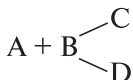
Реакции подразделяют на следующие типы:

последовательные, состоящие из нескольких последовательно протекающих стадий:



Суммарная скорость такой реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии;

параллельные, состоящие из одновременно протекающих стадий:



Суммарная скорость такой реакции определяется скоростью наиболее быстрой стадии;

обратимые, протекающие как в прямом, так и обратном направлении:



Суммарная скорость такой реакции определяется как разность скоростей прямой и обратной реакций.

По количеству молекул, участвующих в элементарном акте взаимодействия, различают реакции:

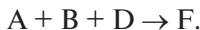
мономолекулярные



бимолекулярные



тримолекулярные



Более сложные взаимодействия, в которых одновременно сталкиваются четыре молекулы и больше, не реализуются.

Кинетические кривые реакций различной молекулярности при одинаковых исходных концентрациях реагентов представлены на рис. 15.3.

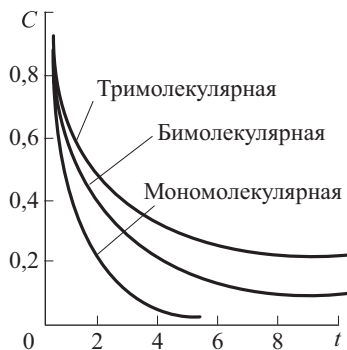


Рис. 15.3. Кинетические кривые реакций разной молекулярности

Скорость химической реакции зависит от многих факторов: природы реагирующих веществ; их концентрации; давления, если в реакции участвуют газы; температуры; присутствия посторонних веществ, которые могут как ускорять, так и замедлять реакцию; степени измельчения веществ, если в реакции участвуют твердые вещества, и др.

15.2. Закон действующих масс

Основным законом (или основным постулатом) химической кинетики является **закон действующих масс**, сформулированный норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге:

«скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.»

Согласно закону действующих масс,

$$r = k \Pi C_i^{v_i}, \quad (15.4)$$

где k — константа скорости реакции; C_i — текущая концентрация i -го компонента; v_i — стехиометрический коэффициент при компоненте i в уравнении реакции.

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, она численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/дм³.

Уравнение (15.4) называется *кинетическим уравнением скорости реакции*, в таком виде оно справедливо только для элементарных реакций, протекающих в одну стадию.

В общем случае закон действующих масс можно записать так:

$$r = k \Pi C_i^{n_i}, \quad (15.5)$$

где n_i — частный порядок реакции по i -му компоненту, который может не совпадать со стехиометрическим коэффициентом, быть дробным и нулевым.

Порядок реакции по данному компоненту (частный порядок) равен показателю степени, в которой концентрация реагента входит в кинетическое уравнение скорости реакции. Для элементарной реакции частный порядок равен количеству частиц реагента, участвующих в одном элементарном акте взаимодействия, и совпадает с молекулярностью реакции.

Общий порядок n реакции равен сумме частных порядков по всем компонентам:

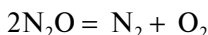
$$n = \sum n_i. \quad (15.6)$$

Размерность константы k скорости химической реакции определяется общим порядком реакции: $[k] = [t]^{-1} \cdot [C]^{1-n}$.

Для *элементарной реакции*, осуществляемой в одну стадию, частные порядки реакции численно равны стехиометрическим коэффициентам.

Пример 15.1. Определите скорость реакции разложения оксида азота (I) N_2O на поверхности золота при температуре $T = 1173$ К в начальный момент времени и в некоторый момент, когда разложится 30 % N_2O , если начальная концентрация N_2O составляет 3,2 моль/дм³. При $T = 1173$ К константа скорости реакции $k = 5 \cdot 10^{-4}$ дм³/(моль · мин).

Решение. Разложение N_2O при высоких температурах происходит по уравнению



Считая реакцию элементарной, запишем выражение скорости прямой реакции:

$$r = kC_{N_2O}^2.$$

Начальная скорость реакции

$$r_0 = 5 \cdot 10^{-4} \cdot (3,2)^2 = 5,12 \cdot 10^{-3} \text{ моль/}(\text{дм}^3 \cdot \text{мин}).$$

Когда разложится 30 % N_2O , концентрация N_2O изменится и станет равной $(3,2 - 3,2 \cdot 0,30) = 2,24$ моль/дм³. Следовательно, изменится и скорость реакции: $r_1 = 5 \cdot 10^{-4} \cdot (2,24)^2 = 2,51 \cdot 10^{-3}$ моль/(дм³ · мин).

Скорость реакции уменьшится в 2,03 раза, или составит 49 % первоначальной скорости.

15.3. Необратимые реакции первого и второго порядка

Для *реакций первого порядка*, например, реакции изомеризации ($A \rightarrow B$) или реакции разложения ($AB \rightarrow D + F$), кинетическое уравнение имеет вид

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC. \quad (15.7)$$

Разделим переменные и проинтегрируем в пределах $(C_0 - C)$ и $[(t_0 = 0) - t]$

$$\int_{C_0}^C \left(-\frac{dC}{dt} \right) = \int_0^t k dt,$$

получим уравнение

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt. \quad (15.8)$$

Уравнение (15.8) является *кинетическим уравнением реакции первого порядка в интегральной форме*, которое можно решить относительно текущей концентрации C :

$$C = C_0 e^{-kt}, \quad (15.9)$$

или времени t

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (15.10)$$

Из уравнения (15.8) видно, что в реакциях первого порядка логарифм концентрации вещества уменьшается во времени по линейному закону.

Введем понятие *времени полупревращения* $t_{0,5}$, т. е. времени, в течение которого прореагирует половина первоначально взятого вещества $C = 0,5C_0$:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{0,5C_0} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (15.11)$$

Из уравнения (15.11) следует, что время полупревращения $t_{0,5}$ (или период полураспада для реакций разложения) для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации вещества.

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность $[k] = [t^{-1}]$, часто $[k] = [c^{-1}]$.

Для *реакции второго порядка* ($A + B \rightarrow D + F$) кинетическое уравнение имеет вид

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B. \quad (15.12)$$

Принимая начальные концентрации реагентов одинаковыми ($C_{A0} = C_{B0} = C$), запишем уравнение (15.12) в виде

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^2; \quad (15.13)$$

решая уравнение (15.13), получаем

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt. \quad (15.14)$$

Уравнение (15.14) является *кинетическим уравнением реакции второго порядка в интегральной форме*, которое показывает, что для реакций второго порядка величина, обратная концентрации, линейно возрастает со временем.

Для реакции второго порядка время полупревращения

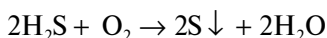
$$t_{0,5} = \frac{1}{kC_0} \quad (15.15)$$

обратно пропорционально начальной концентрации реагентов в первой степени, т. е. в степени, на единицу меньшей порядка реакции.

Размерность константы скорости реакции второго порядка:

$$[k] = [\text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}].$$

Пример 15.2. Удаление сероводорода из промышленных сточных вод осуществляют по реакции его окисления:



Эта реакция протекает по уравнению реакции второго порядка. Рассчитайте начальную скорость реакции и время полупревращения, если концентрации реагентов одинаковы и составляют 10^{-5} моль/дм³, константа скорости равна 10^{-4} моль⁻¹/(дм³ · с⁻¹).

Решение. Для реакции второго порядка начальную скорость реакции рассчитаем по уравнению

$$r_0 = kC_0^2 = 10^{-4} \cdot (10^{-5})^2 = 10^{-14} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с}).$$

Время полупревращения определяем из уравнения

$$t_{0,5} = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{10^{-4} \cdot 10^{-5}} = 10^9 \text{ с} \approx 2 \text{ года}.$$

15.4. Методы определения порядка реакции

Порядок реакции устанавливают экспериментально. При определении общего порядка реакции необходимо вначале установить порядок реакции по отдельному компоненту (частный порядок), для чего используют *метод избыточных концентраций*. Согласно

этому методу, вещество, по которому определяется порядок, берут в таком количестве, чтобы в процессе реакции изменялась только его концентрация, остальные вещества берут в большом избытке, поэтому их концентрацию можно считать неизменной.

Рассмотрим некоторые методы определения частного порядка реакции.

Графический метод определения частного порядка заключается в построении кинетической кривой в различных координатах в целях выявления, какая функция концентрации изменяется во времени по линейному закону (табл. 15.1, рис. 15.4, 15.5). Порядок реакции по данному компоненту определяется как тангенс угла наклона α .

Таблица 15.1

**Зависимость концентрации от времени
для реакций первого и второго порядка**

Порядок реакций	Вид зависимости концентрации от времени	Координаты прямой
Реакции первого порядка	$\ln C = \ln C_0 - kt$	$\ln C - f(t)$
Реакции второго порядка	$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$	$\frac{1}{C} - f(t)$

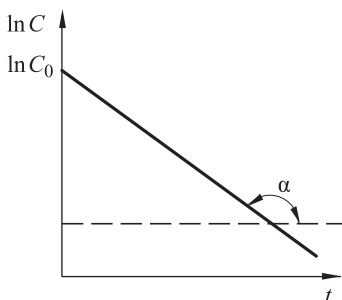


Рис. 15.4. Зависимость $\ln C = f(t)$ для реакции первого порядка

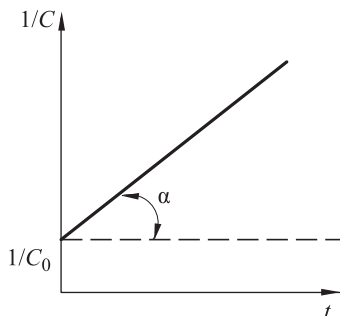


Рис. 15.5. Зависимость $1/C = f(t)$ для реакции второго порядка

Графическое определение порядка реакции можно заменить аналитическим, если известны скорости r_1 и r_2 при двух концентрациях C_1 и C_2 вещества:

$$n = \frac{\ln(r_1/r_2)}{\ln(C_1/C_2)}. \quad (15.16)$$

Метод подбора кинетического уравнения заключается в подстановке экспериментальных данных в кинетические уравнения различных порядков и вычислении по этим уравнениям значения константы скорости. Частный порядок реакции по данному веществу равен порядку кинетического уравнения, для которого константа скорости остается постоянной во времени.

Метод определения времени полупревращения заключается в проведении нескольких опытов с разными начальными концентрациями вещества C_0 и выяснении, как зависит $t_{0,5}$ от количества вещества. Из уравнений (15.11) и (15.15) следует, что для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от C_0 , для реакции второго порядка — обратно пропорционально C_0 .

15.5. Влияние температуры на скорость реакции

Согласно закону действующих масс, константа скорости реакции k зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от температуры. Скорость большинства химических реакций при повышении температуры возрастает. Экспериментально установлено, что

при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2–4 раза (правило Вант-Гоффа).

Отношение скорости реакции, или константы скорости, при температуре $(T + 10)$ к скорости, или константе скорости при температуре T , называется *температурным коэффициентом скорости реакции* γ :

$$\gamma = \frac{r_{T+10}}{r_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \quad (15.17)$$

В среднем этот коэффициент равен трем.

Если температурный интервал отличается от 10° и $\Delta T = T_2 - T_1$, уравнение (15.17) принимает вид

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}. \quad (15.18)$$

С повышением температуры на $\Delta T = 100^\circ$ скорость реакции увеличивается в $\gamma^{10} = 3^{10} \approx 59\,000$ раз.

При изучении влияния температуры на скорость реакции исходные концентрации реагирующих веществ остаются неизменными. В этом случае отношение констант скорости можно заменить

отношением значений времени протекания реакции при разных температурах:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} = \frac{t_{T_1}}{t_{T_2}}. \quad (15.19)$$

Правило Вант-Гоффа — приближенное. Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры определяет *уравнение Аррениуса*, полученное ученым на основании молекулярно-кинетической теории газов:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (15.20)$$

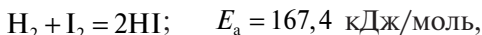
где k_0 — предэкспоненциальный множитель, мало зависящий от температуры; E_a — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль · К); T — абсолютная температура.

Энергия активации — некоторая энергия теплового движения молекул, повышенная по сравнению со средней энергией их движения, которой должны обладать молекулы, для того чтобы между ними произошла химическая реакция.

Поскольку в химических реакциях происходит разрыв одних связей и образование других, можно было бы предположить, что энергия активации равна энергии разрыва связей. Однако опыт показывает, что энергия активации всегда меньше энергии разрыва связей. Это позволяет сделать вывод об образовании между реагентами некоторого неустойчивого промежуточного соединения — так называемого *активированного комплекса* $AB^\#$, в котором связи между атомами ослаблены:



Например, энергия активации образования иодида водорода:



а для разложения HI на H_2 и I_2 требуется бóльшая энергия разложения ($E_{\text{разл}} = 186,2$ кДж/моль).

Химическую реакцию можно представить как переход системы из энергетического состояния I в энергетическое состояние II, для чего требуется преодолеть некоторый энергетический барьер.

Переход $A + B \rightarrow C$ возможен при затрате определенной энергии E_a , при этом энергия системы понижается на величину $\Delta_r H$ (рис. 15.6). Потребуется бóльшая энергия E_a для перехода

$A + B \rightarrow C$, сопровождаемого увеличением энергии системы на величину ΔH (рис. 15.7). Разность между энергией активированного комплекса (AB^\ddagger на рис. 15.6 и 15.7) и средней энергией реагирующих молекул вещества A и будет представлять энергию активации.

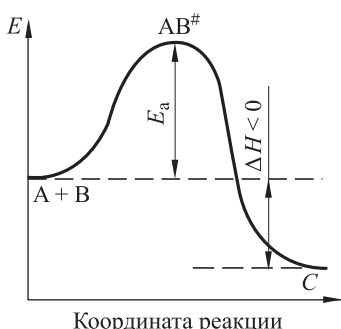


Рис. 15.6. Энергетический профиль экзотермической реакции

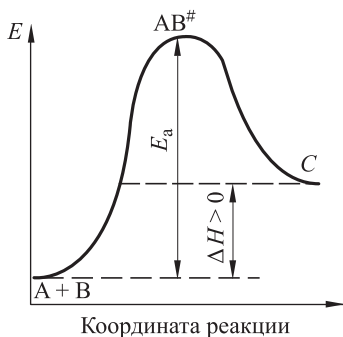


Рис. 15.7. Энергетический профиль эндотермической реакции

Разность энергий активации прямой и обратной реакций определяет тепловой эффект реакции $\Delta_r H$:

$$\Delta_r H = E_a(\text{пр}) - E_a(\text{обр}).$$

Энергия активации E_a зависит от природы реагирующих веществ и служит характеристикой данной реакции. Ее определяют опытным путем.

Уравнение Аррениуса (15.20) часто представляют в логарифмической форме, удобной для графического определения энергии активации:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT. \quad (15.21)$$

Зная константу скорости при нескольких температурах, энергию активации E_a определяют как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $(\ln k - 1/T)$ (рис. 15.8):

$$\operatorname{tg} \alpha = -E_a/R.$$

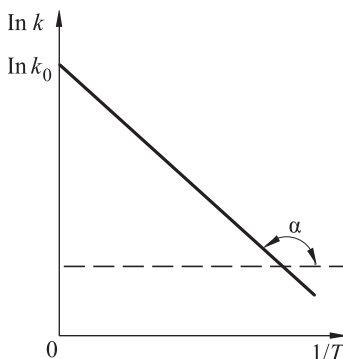


Рис. 15.8. Графическое определение энергии активации

Используя уравнение Аррениуса (15.20) для двух значений температур

ры, при которых известны константы скорости, можно также расчетным путем оценить энергию активации:

$$\ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right) = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}. \quad (15.22)$$

В конкретной реакции E_a зависит не только от температуры, но и от присутствия в системе посторонних веществ, которые могут как увеличивать, так и уменьшать скорость реакции.

Пример 15.3. Растворение образца цинка в соляной кислоте при $T = 20^\circ\text{C}$ заканчивается через 36 мин. Такой же образец металла при 40°C растворяется за 4 мин. За какое время данный образец цинка растворится при температуре 55°C ? Рассчитайте температурный коэффициент γ и энергию активации данной реакции.

Решение. Поскольку во всех трех случаях растворяются образцы одинаковой массы, можно считать, что средняя скорость реакции обратно пропорциональна времени протекания реак-

ции, т. е. $\frac{r_2}{r_1} = \frac{t_1}{t_2}$, где r_1 и t_1 — соответственно скорость реакции

и время ее протекания при $T_1 = 20^\circ\text{C}$; r_2 и t_2 — скорость реакции и время ее протекания при 40°C . Следовательно, при нагревании от $T_1 = 20^\circ\text{C}$ до $T_2 = 40^\circ\text{C}$ скорость реакции увеличивается в $36 : 4 = 9$ раз.

Рассчитаем температурный коэффициент γ , который в соответствии с правилом Вант-Гоффа показывает, во сколько раз возрастает скорость химической реакции при увеличении температуры на 10°C (или 10 К):

$$\frac{r_2}{r_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

$$\gamma = \frac{\frac{\Delta T}{10} \sqrt{\frac{r_2}{r_1}}}{\sqrt{\frac{t_1}{t_2}}} = \frac{\frac{\Delta T}{10} \sqrt{\frac{t_1}{t_2}}}{\sqrt{\frac{36}{4}}} = 3.$$

Определив температурный коэффициент γ , найдем изменение скорости реакции при нагревании от 40 до 55°C :

$$\frac{r_3}{r_2} = \gamma^{\frac{T_3 - T_2}{10}} = 3^{\frac{55 - 40}{10}} = 5,2$$

и время ее протекания t_3 :

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{t_2}{t_3} = \frac{4}{t_3} = 5,2,$$

откуда $t_3 = 0,77$ мин = 46,2 с.

Для расчета энергии активации используем уравнение (15.22), заменив отношение констант скоростей k_2/k_1 пропорциональными величинами r_2/r_1 :

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} = \\ = \frac{8,31 \cdot 313 \cdot 328 \cdot \ln 5,2}{328 - 313} = 93\,769 \text{ Дж/моль} \approx 93,8 \text{ кДж/моль}.$$

15.6. Особенности кинетики гетерогенных процессов

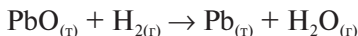
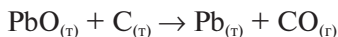
Гетерогенные процессы протекают на границах раздела фаз: твердое вещество — газ, твердое вещество — жидкость, твердое вещество — твердое вещество и т. д.

Типичные гетерогенные процессы:

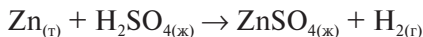
- термическое разложение солей с образованием газообразных и твердых продуктов:



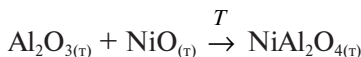
- высокотемпературное восстановление оксидов металлов водородом или углеродом:



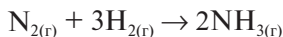
- растворение металлов в кислотах:



- взаимодействие твердых реагентов:



- особый класс гетерогенных реакций, протекающих на поверхности твердого катализатора, поскольку реагенты и продукты могут не находиться в разных фазах, например, в реакции



протекающей на поверхности твердого железного катализатора, реагенты и продукт реакции находятся в газовой фазе и образуют гомогенную систему.

Рассмотрим общие особенности гетерогенных реакций, которые относятся к сложным процессам, состоящим из нескольких, как правило, последовательно протекающих стадий.

Во всяком *гетерогенном химическом процессе* можно выделить несколько стадий:

- 1) подвод реагентов к поверхности раздела фаз;
- 2) адсорбцию реагентов на поверхности раздела фаз;
- 3) химическое взаимодействие адсорбированных частиц;
- 4) десорбцию образовавшихся продуктов реакции;
- 5) отвод продуктов реакции от поверхности раздела фаз.

Стадии 1 и 5 относятся к транспортным, осуществляются путем *диффузии*; стадии 2, 3, 4 — *кинетические*.

Скорость гетерогенного процесса определяется скоростью самой медленной стадии, которую называют *лимитирующей*.

Поверхность раздела фаз обладает повышенной энергией, которая распределяется неравномерно, особенно на границе раздела твердое тело — газ (или жидкость) вследствие нарушения кристаллической структуры твердого тела.

Изменение содержания компонента в поверхностном слое по сравнению с содержанием его в объеме фазы называется *адсорбцией*.

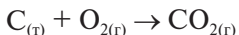
Адсорбция — самопроизвольный экзотермический процесс, осуществляется за счет межмолекулярных сил взаимодействия. Различают физическую и химическую адсорбцию.

Адсорбция сопровождается обратным процессом — *десорбцией*, т. е. удалением адсорбированного вещества с поверхности. При химической адсорбции между *адсорбатом* (веществом, на котором осуществляется концентрирование другого вещества) и *адсорбентом* (веществом, которое концентрируется на поверхности раздела фаз) могут образовываться промежуточные соединения.

Процессы адсорбции и десорбции незначительно влияют на скорость гетерогенного процесса.

Лимитирующими стадиями гетерогенного процесса являются или кинетическая стадия, определяющаяся скоростью взаимодействия реагентов, или транспортная стадия, связанная с подводом реагентов либо отводом продуктов от поверхности, на которой осуществляется реакция.

Как правило, при низких температурах скорость гетерогенной реакции определяют кинетические стадии, преимущественно стадия 3. Скорость реакции в этом случае сильно зависит от температуры и площади поверхности раздела фаз. О такой реакции говорят, что она протекает в кинетической области или с кинетическим контролем (участок CD на рис. 15.9). Например, при окислении углерода кислородом воздуха образуется газообразный углекислый газ:



Скорость реакции определяется поверхностной концентрацией кислорода и зависит от площади поверхности углерода S , а не от его количества:

$$r = -\frac{dC_{O_2}}{dt} = kC_{O_2}^n S.$$

Измельчение твердых и жидких реагентов приводит к интенсификации процесса их взаимодействия.

Принимая поверхность твердой фазы (углерода) постоянной при неизменной температуре, получаем кинетическое уравнение, соответствующее закону действующих масс:

$$r' = -\frac{dC_{O_2}}{dt} = kC_{O_2}^n. \quad (15.23)$$

При высоких температурах скорость процесса будет определяться *скоростью диффузии*, которая характеризуется, как правило, первым порядком реакции и слабой зависимостью скорости от температуры и площади поверхности раздела фаз. В этом случае реакция протекает в диффузионной области или с диффузионным контролем (участок AB на рис. 15.9).

Участок кинетической кривой BC отвечает переходной области, в которой скорости диффузии и реакции соизмеримы.

Скорость реакции, протекающей в диффузионной области, описывается уравнениями диффузионной кинетики.

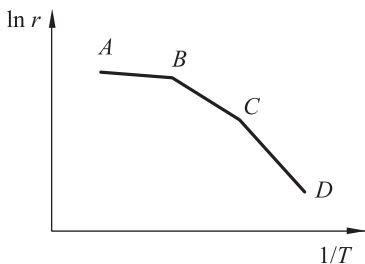


Рис. 15.9. Зависимость логарифма скорости реакции от обратной температуры для гетерогенной реакции в широком диапазоне температур

Диффузия — самопроизвольный процесс перемещения вещества из области с высокой его концентрацией в область с низкой концентрацией.

Скорость стационарной диффузии определяет *первый закон Фика*: количество вещества dn , переносимое в единицу времени dt через единицу поверхности S , пропорционально градиенту концентрации $\text{grad } C = \frac{dC}{dy}$,

$$dn = -D \frac{dC}{dy} S dt, \quad (15.24)$$

где y — направление переноса вещества.

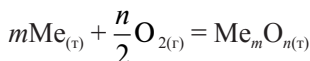
Знак «—» относится к градиенту концентрации, обусловлен тем, что вещество перемещается из области с высокой его концентрацией в область с низкой концентрацией.

Коэффициент пропорциональности D называется *коэффициентом диффузии*. Его зависимость от температуры описывается уравнением, аналогичным уравнению Аррениуса, причем энергия активации диффузии E_d (5...20 кДж/моль) значительно меньше энергии активации химической реакции E_a (50...200 кДж/моль), что определяет менее сильную зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right).$$

Размерность коэффициента диффузии $[D] = [\text{м}^2/\text{с}]$.

Примером реакции, протекающей с диффузионным контролем, может служить реакция окисления металла кислородом, в результате которой образуется твердый оксид:



Из уравнения (15.24) выразим скорость диффузии:

$$r_{\text{диф}} = -\frac{dn}{dt} = D \frac{dC}{dy} S. \quad (15.25)$$

Градиент концентрации можно записать как отношение разности концентраций кислорода в объеме газообразной фазы C_0 и концентрации на поверхности металла C_s к толщине слоя оксида металла δ , через который кислород проникает к поверхности металла и вступает в реакцию с металлом:

$$\text{grad } C = \frac{dC}{dy} = \frac{C_0 - C_s}{dy}.$$

При постоянной температуре коэффициент диффузии остается неизменным. Считая постоянными площадь поверхности и толщину слоя δ , можно записать:

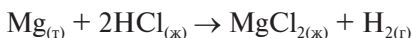
$$r_{\text{диф}} = \beta(C_0 - C_s), \quad (15.26)$$

где $\beta = \frac{DS}{\delta}$ — коэффициент массопереноса.

Из уравнения (15.26) следует, что *стационарная диффузия описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка.*

Пример 15.14. Во сколько раз изменится скорость реакции растворения Mg в 0,1M раствора HCl, протекающей как реакция второго порядка, когда концентрация кислоты уменьшится на 40 %?

Решение. Запишем уравнение реакции:



Согласно уравнению $r = kC_{\text{HCl}}^2$ для скорости гетерогенной реакции второго порядка, начальная скорость реакции определяется как $r_0 = kC_0^2$, конечная скорость — $r = k(C_0 - 0,4C_0)^2$. В результате получаем, что начальная скорость больше конечной в n раз:

$$n = \frac{C_0^2}{(C_0 - 0,4C_0)^2} = \frac{0,1^2}{(0,1 - 0,04)^2} = 2,77.$$

15.7. Каталитические реакции

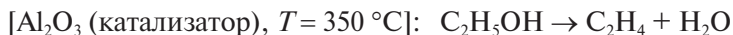
Явление увеличения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными, называют **катализом**.

Вещество, увеличивающее скорость реакции, называется **катализатором**.

Ингибированием (или **отрицательным катализом**) называют явление уменьшения скорости реакции в присутствии веществ, называемых ингибиторами.

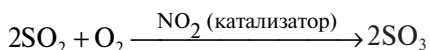
Все катализаторы характеризуются способностью ускорять только одну реакцию, не оказывая влияния на скорость других. Поэтому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех

же исходных веществ получать различные продукты. Например, из этилового спирта в присутствии разных катализаторов и даже одного и того же катализатора при разных температурах образуются различные продукты:

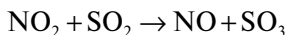


Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор и реагенты находятся в одинаковом состоянии — газообразном или жидком.

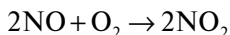
Примером *гомогенного газофазного* катализа служит окисление диоксида серы в триоксид при использовании в качестве катализатора диоксида азота (IV) по реакции



Катализатор участвует в реакции, но в результате остается неизменным химически. В данной реакции NO_2 восстанавливается реагентом SO_2 , образуя промежуточное соединение — оксид азота (II):

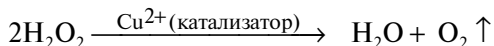


который окисляется кислородом до NO_2 :



В результате катализатор NO_2 полностью регенерируется.

В случае если при разложении пероксида водорода в растворе катализатором служат ионы Cu^{2+}



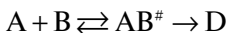
то этот процесс — *жидкофазный гомогенный катализ*, так как реагент и катализатор находятся в жидкой фазе.

Если разложение пероксида водорода происходит в присутствии твердого диоксида марганца MnO_2 , то осуществление процесса *гетерогенного катализа* зависит от площади поверхности катализатора. В гетерогенном катализе существенное значение имеют процессы диффузии, адсорбции и десорбции.

Причиной увеличения скорости реакции в каталитическом процессе является уменьшение энергии активации. Поскольку, согласно уравнению Аррениуса (15.20), константа скорости химической реакции находится в экспоненциальной зависимости от значения энергии активации, то даже небольшое ее снижение вызывает существенное увеличение скорости.

Рассмотрим гомогенную реакцию $A + B \rightarrow D$, для протекания которой требуется некоторая энергия активации E_a .

Согласно современным представлениям, любая реакция состоит из ряда последовательных стадий. Первая стадия обратима и приводит к образованию активированного комплекса между реагентами $AB^\#$, который далее необратимо распадается на продукты реакции:



Гомогенный катализ может протекать по слитному либо стадийному механизму. При *слитном механизме* каталитического процесса в состав активированного комплекса входят не только реагенты, но и катализатор K , для образования которого требуется более низкая энергия активации. Катализатор в ходе реакции полностью регенерируется:



Энергетические профили реакции без катализатора (кривая 1) и с катализатором (кривая 2), каждой из которых отвечает один максимум, иллюстрирует рис. 15.10.

Кинетика каталитического процесса будет определяться наиболее медленной стадией, какой является стадия превращения активированного комплекса $ABK^\#$ в продукты реакции, равная разности между скоростями его обратимого образования и распада на реагенты и скоростью необратимого превращения в продукты реакции:

$$r = -\frac{dC_{ABK^\#}^\#}{dt} = k_1 C_A C_B C_K - k_2 C_{ABK^\#}^\# - k_3 C_{ABK^\#}^\#, \quad (15.27)$$

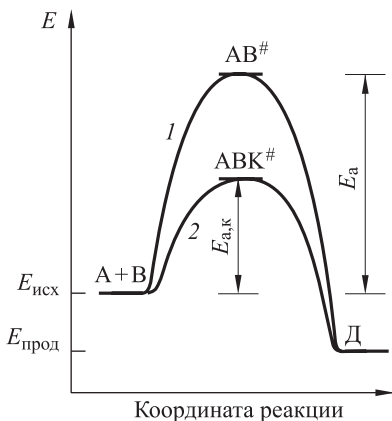


Рис. 15.10. Энергетический профиль реакции без катализатора (кривая 1) и с катализатором (кривая 2), протекающей по слитному механизму

где k_1 — константа скорости образования активированного комплекса $ABK^\#$; k_2 — константа скорости распада активированного комплекса $ABK^\#$ на реагенты А, В и катализатор К; k_3 — константа скорости необратимого превращения активированного комплекса $ABK^\#$ в продукт реакции Д и катализатор К.

Как следует из уравнения (15.27), скорость каталитической реакции зависит от концентрации катализатора: чем больше концентрация катализатора, тем выше скорость реакции; конечно, она может возрастать только до определенного значения.

При *стадийном механизме* катализатор последовательно образует активированные комплексы и промежуточные соединения с каждым из реагентов.

На рис. 15.11 представлен энергетический профиль реакции, протекающей без катализатора (рис. 15.11, а) и с катализатором (рис. 15.11, б). Каталитическую реакцию $A \rightarrow B$, протекающую по стадийному механизму, можно представить состоящей из последовательных стадий, которые характеризуются различными энергиями (см. рис. 15.11, б):



На кривой энергетического профиля видны максимумы, отвечающие образованию активированных комплексов, и минимумы, отвечающие промежуточным соединениям реагентов с катализатором.

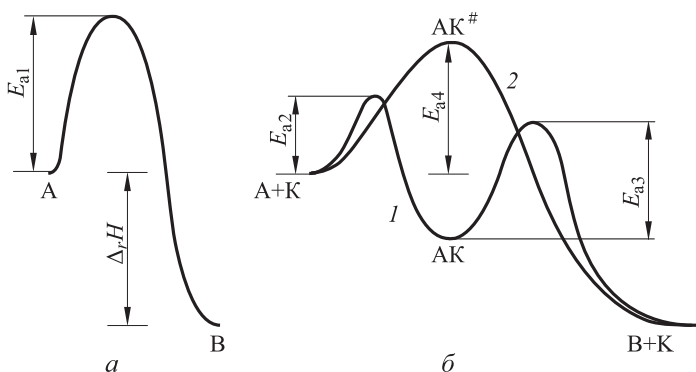


Рис. 15.11. Энергетический профиль реакции, протекающей без катализатора (а) и с катализатором (б):

1 — по стадийному механизму; 2 — по слитному механизму

тором, которые образуются эндотермически. На рис. 15.11 видно, что энергия активации E_{a1} реакции, проводимой без катализатора, больше, чем энергии активации каталитической реакции.

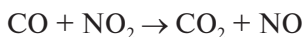
Наличие катализатора *не влияет* на энергию Гиббса в реакции $\Delta_r G$ и, следовательно, *не может изменить направление процесса, положение равновесия и значение константы равновесия, т. е. не позволяет увеличить выход продуктов реакции. Роль катализатора заключается в уменьшении времени достижения равновесного состояния.*

Поскольку каталитический процесс — химический, на его протекание могут оказывать влияние примеси, находящиеся в реагирующей смеси. Примеси, вступающие в реакции с катализатором и снижающие его активность, называются *каталитическими ядами*, и они должны быть предварительно удалены из реагирующей смеси. К каталитическим ядам относятся соединения, содержащие S, P, As, CN^- , и некоторые другие вещества.

Особенно опасны каталитические яды в гетерогенном катализе, поскольку в результате необратимой адсорбции они блокируют активные центры и препятствуют протеканию реакции по каталитическому механизму.

Примеси, повышающие активность катализатора, называются *промоторами*, к ним относятся *d*-металлы и некоторые их соединения.

Пример 15.5. Одной из реакций, протекающих в присутствии катализатора, которая используется для очистки отработавших газов, может быть взаимодействие CO и NO_2 :



При замене одного катализатора другим при температуре 700 К энергия активации реакции уменьшается на 75 кДж/моль. Рассчитайте, во сколько раз возрастает скорость реакции.

Решение. Запишем уравнение Аррениуса для константы скорости реакции с различными катализаторами:

$$k_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right); \quad k_2 = k_0 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right).$$

Поскольку при замене катализатора энергия активации уменьшилась на 75 кДж, скорость реакции увеличится в *n* раз:

$$n = \frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{75\,000}{8,31 \cdot 700}\right) = e^{12,9} = 3,9 \cdot 10^5.$$

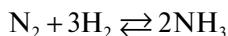
Катализаторы играют большую роль в процессах, протекающих в живых организмах, широко используются в промышленности. Ферменты (биохимические катализаторы) ускоряют процессы, происходящие в организме человека — расщепляют белки, дегидратируют CO_2 из крови, превращают крахмал в глюкозу, разлагают пероксид водорода и др. Например, фермент каталаза уменьшает энергию активации реакции разложения пероксида водорода в 10 раз, скорость реакции при этом увеличивается более чем на 10 порядков.

В промышленности распространены следующие катализаторы: Fe, Ni, Pt, Pd, CuO, NiO, V_2O_5 , ZnO, SiO_2 , Al_2O_3 , а также алюмосиликаты и др. Под действием катализатора протекают процессы получения NH_3 , HNO_3 и H_2SO_4 , H_2 , Cl_2 , Mn, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и других веществ. Катализ широко используется при решении экологических задач, в частности, при очистке от отработавших газов атмосферного воздуха и очистке сточных вод. В настоящее время ведутся работы с применением катализаторов в целях создания экологически чистых безотходных технологий.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Приведите кинетическое уравнение реакции второго порядка и укажите размерность константы скорости.

2. Получение аммиака из простых веществ основано на реакции



Рассчитайте значения концентраций азота и водорода, которые соответствуют достигнутой в некоторый момент времени концентрации NH_3 , равной $0,5 \text{ моль/дм}^3$, если в начальный момент времени в системе находилось $1,5 \text{ моль N}_2$ и $2,5 \text{ моль H}_2$. Изменится ли концентрация вещества, если реакция протекает на Pt катализаторе?

3. В результате химических реакций при постоянной температуре за 30 с в реакторе объемом 1 дм^3 образовались следующие количества веществ:

а) H_2 — 10 г; б) H_2O — 18 г; в) H_2S — 17 г.

Определите, какая из этих реакций протекает быстрее.

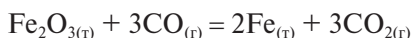
4. При изучении разложения щавелевой кислоты при $T = 50^\circ\text{C}$ в присутствии концентрированной серной кислоты получены следующие данные:

Время, мин	0	120	240	420	600	900	1440
$C_{\text{к-ты}}$, ммоль/дм ³	2,5	2,10	1,77	1,36	1,05	0,65	0,31

Для определения порядка реакции по щавелевой кислоте используйте графический метод. Оцените по кинетической кривой значение константы скорости реакции.

5. При изучении кинетики реакции $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{S}_{2(\text{г})} = \text{CS}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$ было обнаружено, что с повышением давления CH_4 в 2 раза скорость реакции возросла в 2 раза. К такому же результату привело увеличение давления паров серы в 2 раза. Напишите кинетическое уравнение реакции. Каковы порядки реакции по каждому из исходных веществ и общий порядок реакции? Как изменится скорость реакции при: а) увеличении в 2 раза общего давления в системе; б) увеличении давления CH_4 в 3 раза?

6. В промышленности железо получают из его природных соединений. Рассчитайте, как изменится скорость реакции восстановления железа оксидом углерода:



если: а) увеличить давление CO в 3 раза; б) уменьшить объем системы в 2 раза.

7. В водоем вместе со сточными водами попал гербицид, начальная концентрация которого в воде составила 10^{-4} моль/дм³. Определите время полупревращения гербицида при взаимодействии его с компонентами среды и изменение его концентрации через 120 ч, если это реакция первого порядка, константа скорости 10^{-6} с.

8. При использовании платинового катализатора энергия активации реакции разложения HI уменьшается с 168 до 59 кДж/моль. Оцените, во сколько раз возрастет скорость реакции при температуре 450 К.

9. Энергия активации реакции кислотного гидролиза сахарозы в живых организмах при 37 °С равна 102 кДж/моль, а в присутствии фермента энергия активации снижается до 35 кДж/моль. Рассчитайте, во сколько раз быстрее протекает реакция гидролиза сахарозы в присутствии фермента. На сколько градусов должна быть повышена температура тела, чтобы с такой же скоростью проходили процессы усвоения сахарозы без фермента?

10. Радиоактивность природных вод в основном вызвана присутствием в ней естественных радиоактивных изотопов калия, радия, радона, урана. Их периоды полураспада составляют: ^{40}K — $1,3 \cdot 10^9$ лет; ^{226}Ra — 1600 лет; ^{226}Rn — 3,8 сут; ^{238}U — 4,5 года⁵. Вычислите, как изменится содержание каждого вещества через указанное время: а) 1 год; б) 10 лет; в) 100 лет; г) 200 лет.

⁵Зайцев О.С. Задачи, упражнения и вопросы по химии: учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1996. 412 с.

МОДУЛЬ 4

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Глава 16. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

16.1. Классификация растворов

Растворы занимают промежуточное положение между индивидуальными химическими веществами и механическими смесями, которые в зависимости от размера частиц подразделяются на грубодисперсные (размер частиц более 10^{-6} м), микродисперсные ($10^{-7} \dots 10^{-9}$ м) и ультрамикродисперсные (размер частиц менее 10^{-10} м). Грубодисперсные и микродисперсные системы являются неоднородными (гетерогенными); к ним относятся суспензии (взвеси твердых частиц в жидкостях), эмульсии (взвеси жидкостей в жидкостях), аэрозоли (взвеси твердых или жидких частиц в газе) (табл. 16.1).

Микродисперсные системы изучает коллоидная химия.

Ультрамикродисперсные системы однородны, их относят к *истинным растворам*. Степень дисперсности вещества в растворе соответствует его нахождению в виде молекулы, атома или иона.

Раствором называют гомогенную систему из двух и более компонентов, состав которой может изменяться в определенных пределах без скачкообразного изменения свойств.

Бинарный раствор состоит из двух компонентов — растворителя и растворенного вещества.

Раствор может иметь любое агрегатное состояние. Растворы подразделяют на *твердые, жидкие и газообразные* (последние называют газовыми смесями). Обычно в растворе выделяют растворитель и растворенные вещества. Как правило, растворителем считают компонент, присутствующий в растворе в преобладаю-

шем количестве, либо компонент, кристаллизующийся первым при охлаждении раствора. Если одним из компонентов жидкого раствора является жидкое в чистом виде вещество, а остальными — твердые или газообразные вещества, то растворителем считают жидкость. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы, в том числе водные.

Таблица 16.1

**Классификация дисперсных систем
по агрегатному состоянию компонентов**

Дисперсионная среда	Распределенное вещество	Пример дисперсной системы
Твердая	Твердое	Твердые гетерогенные системы — минералы, сплавы, композиционные материалы
	Жидкое	Капиллярные системы — почвы, грунты
	Газообразное	Пористые тела — адсорбенты и катализаторы в газах
Жидкая	Твердое	Промышленные суспензии, золи, пасты, илы
	Жидкое	Эмульсии — нефть, молоко, млечные соки растений, кремы
	Газообразное	Газовые эмульсии и пены, мыльные пены
Газообразная	Твердое	Аэрозоли — пыли, дымы, порошки
	Жидкое	Аэрозоли — туманы, в том числе промышленные, облака
	Газообразное	Системы гомогенные, например воздух

Параметры состояния раствора: температура, давление и состав.

16.2. Способы выражения состава раствора

Состав раствора обычно выражается концентрацией его компонентов. Наиболее часто применяют следующие способы выражения концентрации: массовую и молярную доли, массовую и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалентов, моляльную и некоторые другие.

Массовая доля компонента ω представляет собой отношение массы растворенного вещества к массе раствора (безразмерная величина):

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{m_i}{V\rho}.$$

Молярная доля X_i , которая используется в термодинамике растворов, также является безразмерной величиной:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Массовая концентрация $C_{\text{мас}}$ — это отношение массы растворенного вещества к объему раствора, г/дм³:

$$C_{\text{мас}} = \frac{m}{V}.$$

Молярная концентрация (или *молярность* раствора) C определяется количеством молей растворенного вещества, содержащихся в единице объема раствора, моль/дм³:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}.$$

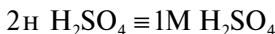
Молярная концентрация часто обозначается буквой M , например, 2М HCl означает, что в 1 дм³ раствора содержится 2 моль HCl.

Молярная концентрация эквивалентов (или *нормальность* раствора) $C_{\text{эkv}}$ определяется количеством молей эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в единице объема раствора, моль/дм³:

$$C_{\text{эkv}} = \frac{n_{\text{эkv}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{эkv}} V} = \frac{mZ}{MV}.$$

Нормальность раствора часто обозначается буквой n , например, 2н H₂SO₄ означает, что в 1 дм³ раствора содержится 2 моль эквивалентов серной кислоты.

Двунормальный раствор серной кислоты эквивалентен одномолярному ее раствору, поскольку молярная масса эквивалента серной кислоты равна половине ее молярной массы, т. е. 1 моль H₂SO₄ содержит 2 моль эквивалентов кислоты:



Моляльная концентрация (моляльность) C_m определяется отношением числа моль n растворенного вещества к 1 кг растворителя m_s , моль/кг:

$$C_m = \frac{n}{m_s} = \frac{m}{Mm_s},$$

где m — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

16.3. Образование раствора

Согласно термодинамике, процесс растворения происходит самопроизвольно ($\Delta_m G_T^0 < 0$ при постоянных параметрах — давление, температура, объем), сопровождается выделением или поглощением теплоты, изменением энтропии и объема системы.

Исторически сложились два подхода к объяснению образования раствора: физический, основы которого были заложены в XIX в. в работах Я. Вант-Гоффа, С. Аррениуса, В. Оствальда, и химический, одним из основоположников которого был Д.И. Менделеев.

Физическая теория растворов рассматривает растворение как равномерное распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя, предполагая отсутствие какого-либо взаимодействия между ними. Единственной движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы ΔS ; какие-либо тепловые или объемные эффекты при растворении отсутствуют ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$).

Как известно, процесс растворения обычно сопровождается тепловыми эффектами, часто — изменением окраски и объема, что указывает на взаимодействие между частицами. В результате изучения свойств водных растворов серной кислоты, этилового спирта и других систем Д.И. Менделеев установил, что между частицами растворителя и растворенного вещества образуются неустойчивые химические соединения. Этим было положено начало развитию теории растворов, учитывающей значение не только физической стороны процесса растворения, но и химического взаимодействия компонентов.

В современной теории учитывается изменение свойств растворителя и растворенного вещества, обусловленное их межмолекулярным взаимодействием, в процессе растворения. Очевидно, что

чем больше концентрация раствора, тем интенсивнее взаимодействие частиц, а следовательно, сложнее структура раствора. Поэтому количественная теория разработана только для *идеальных растворов*, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворителя и растворенного вещества. Идеальными считают бесконечно разбавленные растворы веществ; к ним также можно отнести газовые смеси и растворы неполярных жидкостей, в которых энергия взаимодействия разнородных частиц E_{A-B} близка к энергиям взаимодействия одинаковых частиц E_{A-A} и E_{B-B} . Свойства таких растворов зависят только от количества растворенного вещества, но не от его природы.

При образовании раствора можно выделить следующие стадии: *фазовое превращение*, сопровождающееся как увеличением, так и уменьшением энтальпии и энтропии;

сольватация — химическое взаимодействие молекул растворенного вещества и растворителя (в случае растворения в воде процесс называется *гидратацией*), которое сопровождается уменьшением как энтальпии (экзотермический процесс), так и энтропии вследствие увеличения упорядоченности системы;

диффузия, в результате которой частицы растворяемого вещества равномерно распределяются между частицами растворителя; ее вклад в теплоту растворения незначителен.

Теплота процесса растворения $\Delta_m H$ может быть и положительной, и отрицательной, так как является суммой теплоты фазового превращения $\Delta_{tr} H$ и сольватации $\Delta_s H$:

$$\Delta_m H = \Delta_{tr} H + \Delta_s H. \quad (16.1)$$

Аналогично изменение энтропии при растворении

$$\Delta_m S = \Delta_{tr} S + \Delta_s S \quad (16.2)$$

может быть и положительным, и отрицательным.

Процесс растворения является самопроизвольным, т. е. $\Delta_m G < 0$:

$$\Delta_m G = \Delta_m H - T \Delta_m S < 0. \quad (16.3)$$

Согласно приведенным в табл. 16.2 данным, процесс растворения NH_4NO_3 определяется энтропийным фактором, N_2 — энтальпийным, а растворению КОН благоприятствуют оба фактора.

Растворы этих веществ — *ненасыщенные*, т. е. в раствор может переходить еще какое-то количество вещества, так как $\Delta_m G < 0$.

Когда энтальпийный и энтропийный факторы процесса станут одинаковыми, система придет в состояние устойчивого равнове-

сия и энергия Гиббса достигнет минимального, но постоянного значения для данных условий, ее изменение станет равно нулю ($\Delta_m G = 0$). При таком состоянии раствор становится *насыщенным*, что соответствует *предельной растворимости* данного вещества в данном растворителе при постоянной температуре.

Таблица 16.2

**Изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса
веществ при растворении в воде**

Растворяемое вещество	$\Delta_m H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_m S_{298}^0$, Дж/(моль · К)	$\Delta_m G_{298}^0$, кДж/моль
$\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{т})}$	+27,1	+110,2	−6,3
$\text{KOH}_{(\text{т})}$	−55,6	+31,5	−65,0
$\text{N}_{2(\text{г})}$	−10,5	−26,6	−2,6

Пересыщенные растворы можно получить путем медленного охлаждения насыщенного при более высокой температуре раствора. Такие растворы являются *метастабильными* (неустойчивыми). Даже при небольшом изменении условий, например при встряхивании колбы с раствором, мгновенно выделяется избыток растворенного вещества и раствор становится насыщенным.

16.4. Растворимость веществ

Растворимость зависит от природы веществ, их агрегатных состояний, температуры, давления (в случае растворения газообразных веществ), присутствия посторонних веществ и от некоторых других факторов.

Растворимость данного вещества равна концентрации его насыщенного раствора при определенной температуре.

Под *коэффициентом растворимости* следует понимать количество растворенного вещества, образующее в 100 г растворителя насыщенный раствор: $[S] = [\text{г}/100 \text{ г растворителя}]$. Чаще всего в справочниках коэффициент растворимости отнесен к 20 °С, иная температура указывается в верхнем индексе.

Молярная растворимость оценивается количеством моль растворенного вещества в 1 дм³ насыщенного раствора $[S] = [\text{моль}/\text{дм}^3]$ и относится, как правило, к $T = 298 \text{ К}$. Определяется молярная растворимость из произведения растворимости.

Абсолютно нерастворимых веществ нет. Если растворимость вещества $S < 0,001$ моль/дм³, вещество считается *нерастворимым* в данном растворителе; если $0,001 < S < 0,1$ моль/дм³ — *малорастворимым*; если $S > 0,1$ моль/дм³ — *растворимым*.

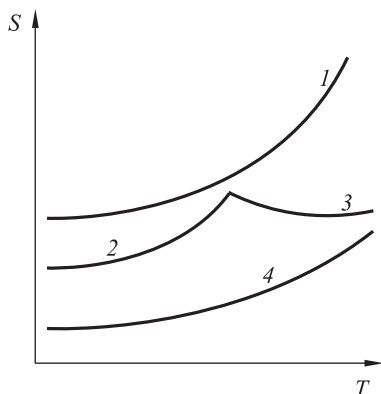
Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ:

Вещество	NaCl	CaSO ₄	BaSO ₄	AgI
Растворимость, моль/дм ³	5,4	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$

и, как правило, существенно зависит от температуры (рис. 16.1). Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть и положительной, и отрицательной, растворимость при повышении температуры может или увеличиваться, или уменьшаться.

На рис. 16.1 кривая 2 характеризует эндотермическое растворение кристаллогидрата Na₂SO₄ · 10H₂O, растворимость которого с нагреванием увеличивается; кривая 3 — экзотермическое растворение безводного сульфата натрия, растворимость которого с нагреванием уменьшается, поскольку при гидратации соли выделяется теплоты больше, чем требуется для растворения безводного Na₂SO₄.

Растворимость веществ также зависит от природы растворителя (табл. 16.3), что соответствует принципу «подобное растворяется в подобном»: полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо — неполярные, и наоборот.



Растворимость большинства газов в жидкостях протекает с выделением теплоты вследствие сольватации их молекул, что приводит к уменьшению растворимости газов при нагревании (табл. 16.4).

Аномально высокая растворимость некоторых газов в жидкостях обычно обусловлена их специфическим взаимодействием с растворителем — образованием химического соединения (для CO₂) или диссоциацией в растворе на ионы (для HCl).

Рис. 16.1. Кривые растворимости некоторых солей в воде:

1 — KNO₃; 2 — Na₂SO₄ · 10H₂O;
3 — Na₂SO₄; 4 — Ba(NO₃)₂

Таблица 16.3

Растворимость AgNO_3 в разных растворителях, $T = 298 \text{ K}$

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Растворимость, моль/дм ³
H_2O	78	6,8
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	24	0,141
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	21	0,021

Таблица 16.4

Растворимость газов в воде при давлении 101,3 кПа и разной температуре

Газ	Растворимость, дм ³ /дм ³		
	$T = 273 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 333 \text{ K}$
O_2	0,049	0,023	0,019
N_2	0,0236	0,0125	0,010
CO_2	1,713	0,530	0,036
HCl	507	386	339

Газы, молекулы которых неполярны, как правило, лучше растворяются в неполярных жидкостях, и наоборот.

С повышением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается в соответствии с *законом Генри — Дальтона*, согласно которому растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$C = kp,$$

где C — концентрация газа в жидкости, k — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа; p — давление.

Закон справедлив только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются. Растворимость газов в жидкости сильно зависит от присутствия других растворенных веществ и их концентрации.

Растворимость жидкостей в жидкостях может быть *неограниченной* (например, спирт и вода смешиваются в любых соотношениях), *ограниченной* (например, система анилин — вода) и *полностью отсутствовать* (например, бензол практически нерастворим в воде).

Если смешать примерно равные количества воды и анилина, система будет состоять из двух слоев жидкости: верхний слой — раствор анилина в воде, нижний — раствор воды в анилине (плотность анилина больше плотности воды).

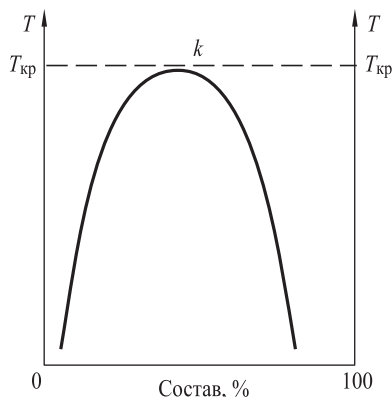


Рис. 16.2. Диаграмма системы растворения анилин — вода

Для каждой температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, не зависящий от количества каждого из компонентов.

На рис. 16.2 представлена диаграмма растворимости анилина $C_6H_5NH_2$ в воде. Область под кривой — это область расслаивания жидкостей. Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при температуре, называемой критической температурой расслоения $T_{кр}$ (точка k на рис. 16.2), взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной (табл. 16.5).

На растворимость жидкостей в жидкостях давление почти не влияет, поскольку объемные эффекты растворения невелики.

Таблица 16.5

Растворимость анилина в воде

Слой	Содержание $C_6H_5NH_2$, % (мас.)	Температура T , К
Верхний	3,1	293
Нижний	95,0	
Верхний	5,5	353
Нижний	93,5	
Верхний	24,9	434
Нижний	71,2	
Верхний	Полное растворение (98,6 %)	> 440
Нижний		

Присутствие посторонних веществ влияет на растворимость данного вещества: обычно понижает его растворимость. Например, в 1 г H_2O при температуре 20°C растворяется примерно 3 см^3 газообразного Cl_2 , а в 1 г насыщенного раствора поваренной соли растворяется всего $0,3\text{ см}^3$ Cl_2 . Эффект понижения растворимости в присутствии солей называется высаливанием. Одной из причин высаливания может быть сольватация солей.

16.5. Свойства разбавленных растворов

Свойства раствора отличаются от свойств каждого из его компонентов, что обусловлено взаимодействием между компонентами и уменьшением количества молекул отдельного компонента.

Очень разбавленные растворы можно рассматривать как идеальные, в которых силы межмолекулярного взаимодействия между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы. Образование таких растворов не сопровождается объемными и тепловыми эффектами и обусловлено только энтропийным фактором.

Идеальными при любых концентрациях являются растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т. п.).

Свойства идеальных растворов зависят только от количества растворенных частиц, но не зависят от их природы. Такие свойства называют *коллигативными*, к ним относятся:

- понижение давления пара над раствором;
- понижение температуры замерзания;
- повышение температуры кипения;
- наличие осмотического давления.

При рассмотрении свойств раствора примем упрощенную схему: раствор состоит из двух компонентов, образуется путем растворения твердого нелетучего вещества в жидком растворителе, которое при изменении температуры может выделяться из раствора, переходя в газовую или твердую фазу, и не является электролитом. Примером такого растворителя может быть H_2O , фазовое равновесие в которой было рассмотрено ранее (см. разд. 14.5).

Равновесное состояние чистого растворителя жидкость — пар при данной температуре характеризуется *давлением насыщенного пара*. При введении в такую систему растворяемого вещества давление насыщенного пара жидкого растворителя понижается, по-

сколько уменьшается его молярная доля в растворе. Очевидно, что чем меньше молярная доля растворителя, тем меньше парциальное давление его насыщенного пара над раствором.

Для разбавленных растворов выполняется следующая закономерность, называемая **первым законом Рауля**:

парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его молярной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

Согласно закону Рауля,

$$p_i = p_i^0 X_i, \quad (16.4)$$

где p_i — давление насыщенного пара компонента (в данном случае растворителя) над раствором; p_i^0 — давление насыщенного пара компонента (в данном случае растворителя) над чистым растворителем; X_i — молярная доля растворителя.

Поскольку сумма молярных долей всех компонентов раствора равна единице, для бинарного раствора, состоящего из растворителя (компонент А) и растворенного вещества (компонент В), уравнение (16.4) можно преобразовать так:

$$p_A = p_A^0 X_A = p_A^0 (1 - X_B) = p_A^0 - p_A^0 X_B,$$

откуда получаем

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = X_B. \quad (16.5)$$

Уравнение (16.5) является другим выражением первого закона Рауля:

относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества и не зависит от его природы.

Если оба компонента раствора летучи, то пар над раствором будет содержать оба компонента (относительное содержание компонентов в парах будет, как правило, отличаться от содержания их в растворе: пар относительно богаче компонентом, температура кипения которого ниже). Общее давление пара будет равно сумме значений парциального давления компонентов:

$$p = p_A^0 X_A + p_B^0 X_B. \quad (16.6)$$

И в соответствии с законом Рауля для *идеального бинарного раствора* зависимость общего и парциального давления насыщенных паров обоих компонентов от состава раствора является линейной при любых концентрациях (рис. 16.3). К таким системам относятся, например, системы бензол — толуол, гексан — гептан и др.

Для *реальных растворов* линейные зависимости не соблюдаются.

Если молекулы данного компонента взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами другого компонента, то истинные значения парциального давления паров над смесью будут больше, чем следует из закона Рауля. В этом случае отмечают так называемые *положительные отклонения* (рис. 16.4).

Если однородные частицы взаимодействуют друг с другом слабее, чем разнородные, то значения парциального давления паров

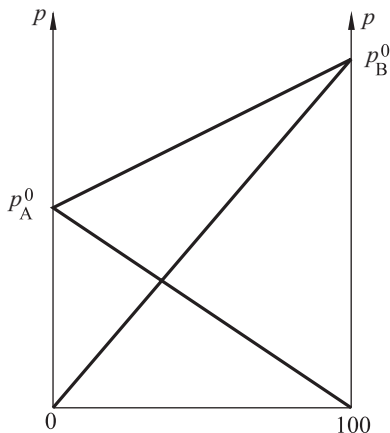


Рис. 16.3. Зависимость парциального и общего давления пара от состава

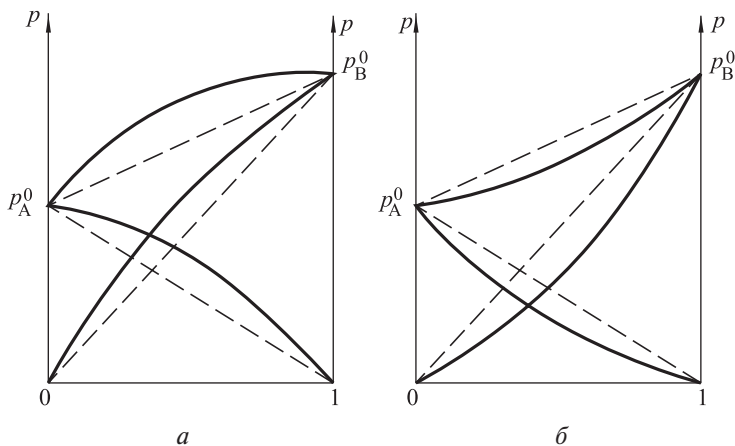


Рис. 16.4. Зависимость парциального и общего давления идеальных (штриховые линии) и реальных (сплошные линии) бинарных растворов от состава при положительных (а) и отрицательных (б) отклонениях от закона Рауля

компонентов будут меньше, чем следует из закона Рауля, т. е. имеют место *отрицательные отклонения* (см. рис. 16.4).

Реальные растворы с положительными отклонениями давления пара образуются из чистых компонентов с поглощением теплоты ($\Delta_m H > 0$); растворы с отрицательными отклонениями образуются с выделением теплоты ($\Delta_m H < 0$).

Понижение давления насыщенного пара над раствором приводит к изменению *температуры кипения и замерзания* раствора по сравнению с растворителем.

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению.

Температура кипения воды $T_{\text{H}_2\text{O}} = 100^\circ\text{C}$ при $p_{\text{вн}} = 1,013 \cdot 10^5$ Па. Понижение давления водяного пара над раствором происходит с повышением температуры кипения раствора при атмосферном давлении, что приводит к восстановлению равновесия жидкость — пар.

Повышение температуры кипения растворов ($\Delta T_{\text{кип}}$) пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, прямо пропорционально концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = K_3 C_m. \quad (16.7),$$

Здесь K_3 — эбулиоскопическая постоянная растворителя, не зависящая от природы растворенного вещества, $K_3 = \Delta T_{\text{кип}}$ при $C_m = 1$ моль/кг растворителя, $[K_3] = [\text{K} \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}]$; C_m — моляльная концентрация раствора,

$$C_m = \frac{m}{M m_s},$$

где m — масса растворенного вещества; M — молярная масса растворенного вещества; m_s — масса растворителя, кг.

Раствор, в отличие от чистой жидкости, не замерзает целиком при постоянной температуре. При температуре, называемой *температурой начала кристаллизации*, начинают выделяться кристаллы растворителя и по мере кристаллизации температура раствора понижается. Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, температура, отвечающая этому условию, всегда будет более низкой, чем температура замерзания чистого растворителя. При этом *понижение температуры замерзания* раствора ($\Delta T_{\text{зам}}$) не зависит от природы растворенного вещества и определяется только соотношением количества

частиц растворителя и растворенного вещества, т. е. концентрацией раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T^0_{\text{зам}} - T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} C_m, \quad (16.8)$$

где $C_m = 1$ моль/кг растворителя, $[K_{\text{к}}] = [\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}]$.

Уравнения (16.7) и (16.8) выражают **второй закон Рауля**, который можно сформулировать следующим образом:

понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора прямо пропорциональны его молярной концентрации.

Коэффициенты пропорциональности — эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные — не зависят от природы растворенного вещества и характеризуют только растворитель (табл. 16.6).

Таблица 16.6

**Эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные
для некоторых растворителей**

Растворитель	$K_{\text{э}},$ $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$	$K_{\text{к}},$ $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$	Растворитель	$K_{\text{э}},$ $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$	$K_{\text{к}},$ $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$
Вода	0,516	1,86	Уксусная кислота	3,1	3,9
Бензол	2,57	5,12	Нитробензол	5,27	6,9

Второй закон Рауля является следствием первого, он справедлив только для бесконечно разбавленных растворов, которые можно рассматривать как идеальные.

Фазовая диаграмма воды и водного раствора нелетучего вещества с постоянной концентрацией иллюстрирует законы Рауля (рис. 16.5). Кривая OC характеризует равновесие в системе жидкая вода — водяной пар, которая при образовании раствора в соответствии с первым законом Рауля перемещает-

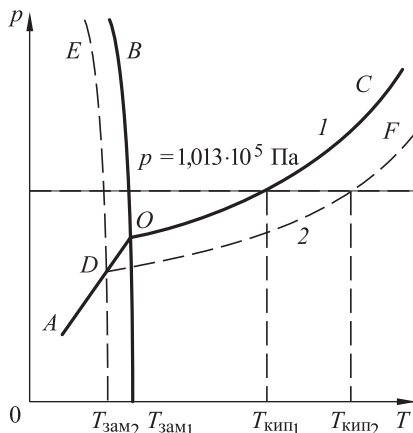


Рис. 16.5. Фазовая диаграмма воды (1) и водного раствора с постоянной концентрацией (2)

ся в положение DF ; кривая OB характеризует равновесие в системе лед — жидкая вода, при образовании раствора перемещается в положение DE ; кривая OA характеризует равновесие в системе лед — пар и не изменяет своего положения, так как в системе не образуются твердые растворы. На рисунке показаны $T_{\text{кип}_1}$ и $T_{\text{кип}_2}$ — температуры кипения растворителя — воды 1 и раствора 2; $T_{\text{зам}_1}$ и $T_{\text{зам}_2}$ — температуры замерзания растворителя 1 и раствора 2. Точка O характеризует тройное равновесие в системе вода — водяной пар — лед; точка D — равновесие в системе раствор — водяной пар — лед.

Если разделить растворитель и раствор или два раствора с различной концентрацией полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы растворителя, но препятствующей переходу частиц растворенного вещества, то будет наблюдаться самопроизвольный переход растворителя через мембрану из менее концентрированного раствора в более концентрированный.

Явление самопроизвольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется **осмосом**.

Схема возникновения осмоса приведена на рис. 16.6. Сосуд 1, в котором находится раствор, закрыт снизу полупроницаемой перегородкой 2 и помещен в сосуд 3 с водой. В результате диффузии вода будет переходить из сосуда 3 в сосуд 1. Через некоторое время объем раствора в сосуда 1 увеличится и его уровень поднимется выше уровня растворителя в сосуда 3 на высоту h . Чтобы предотвратить увеличение объема раствора и остановить осмос, следует оказать внешнее давление на раствор.

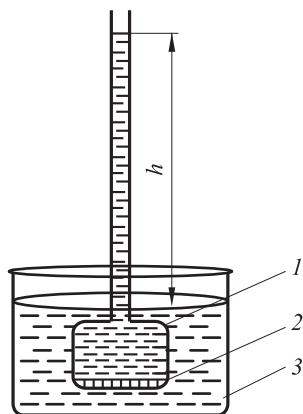


Рис. 16.6. Схема возникновения осмоса

Гидростатическое избыточное давление, создаваемое раствором, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор, называется **осмотическим давлением**.

Осмотическое давление π идеальных растворов линейно зависит от температуры и молярной концентрации раствора C и может быть рассчитано по уравнению

$$\pi = CRT. \quad (16.9)$$

Уравнение (16.9) по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа

$$PV = nRT,$$

что позволило Я. Вант-Гоффу сделать следующий вывод: *осмотическое давление идеального раствора* равно давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы такой же объем, какой занимает раствор (закон Вант-Гоффа).

Осмоз играет важнейшую роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, поскольку клеточная мембрана является полупроницаемой. Осмотическое давление клеточного сока растений изменяется от $2,0 \cdot 10^5$ Па (у болотных растений) до $4,5 \cdot 10^6$ Па (у степных растений). Вследствие осмоса вода и питательные растворы поднимаются из почвы по корням и далее по стволу растения на значительную высоту. Тканевые жидкости млекопитающих имеют осмотическое давление $(6,7 \dots 8,1) \cdot 10^5$ Па. Осмотическое давление крови млекопитающих близко к осмотическому давлению океанской воды. Осмотическое давление внутри живых клеток обуславливает прочность и упругость тканей, и благодаря его существованию происходит солевой обмен живой ткани с окружающей средой.

Осмотическое давление жидкости, контактирующей с клеткой, может быть больше, меньше либо равно осмотическому давлению внутриклеточной жидкости. Соответственно выделяют гипертонические, гипотонические и изотонические растворы. Если клетка находится в контакте с *гипертоническим раствором*, вода выходит из нее в результате осмоса через плазматическую мембрану; если клетку поместить в чистую воду или *гипотонический раствор*, то вода будет поступать в клетку. *Изотонические растворы* не оказывают влияния на водный режим клетки.

Например, осмотическое давление крови человека — 800 000 Па. Такое же осмотическое давление имеет 0,9%-ный (мас.) раствор NaCl, называемый физиологическим раствором. Такой раствор является изотоническим относительно крови; он широко применяется в медицине.

В технике широко используется *обратный осмос*, который заключается в том, что при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое, растворитель будет переходить в обратном направлении, «выдавливаться» из раствора.

Обратный осмос используется для очистки сточных вод в химической, пищевой, целлюлозно-бумажной, атомной и других

отраслях промышленности, для опреснения морской воды, концентрирования фруктовых и овощных соков, молока и молочной сыворотки, концентрирования отработанных технологических растворов электролитов в химической промышленности и пр.

Если концентрация растворенного вещества не превышает $0,1 \text{ моль/дм}^3$, раствор обычно считают разбавленным. В таких растворах взаимодействие между молекулами растворителя существенно преобладает над взаимодействием между молекулами растворителя и растворенного вещества, поэтому им можно пренебречь. В случае более концентрированных растворов такое приближение неправомерно, и для формального учета взаимодействия частиц растворителя и растворенного вещества нужно использовать другие закономерности.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и моляльную концентрацию раствора серной кислоты с массовой долей 20,1 % и плотностью 1140 г/дм^3 .

2. Определите массу перманганата калия, которая необходима для приготовления $0,5 \text{ дм}^3$ 0,2н раствора, предназначенного для изучения окислительных свойств этого вещества в кислотной среде.

3. В некоторых случаях для медицинских целей (например для обработки ран) вместо раствора иода используют 3%-ный (мас.) раствор пероксида водорода. Какая масса выпускаемого промышленностью 30%-ного (мас.) раствора H_2O_2 требуется для приготовления 200 г 3%-ного (мас.) раствора?

4. Для умягчения жесткой воды можно использовать 5,3%-ный (мас.) раствор питьевой соды. Рассчитайте количество и массу NaHCO_3 в 500 г такого раствора, если сода содержит 2 % примесей.

5. Определите температуру кипения и замерзания водного раствора фруктозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ с массовой долей 5,0 %. Эбулиоскопическая постоянная воды $K_b = 0,52 \text{ кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, криоскопическая постоянная воды $K_k = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6. Как изменится температура кипения раствора, если в 250 г воды (стакан воды) растворить 5 г (чайная ложка) сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

7. Вычислите давление насыщенного пара бензола C_6H_6 над раствором, который содержит 12,8 г нафталина C_{10}H_8 в 180 г бен-

зола при температуре 20 °С. Давление насыщенного пара над бензолом при этой температуре равно 9,954 кПа.

8. Известно, что осмотическое давление крови при 36 °С равно 780 кПа. В медицине используется физиологический раствор, являющийся изотоническим относительно крови. Рассчитайте молярную концентрацию и массовую долю (в процентах) NaCl в этом растворе с учетом полной диссоциации соли.

9. Для приготовления антифриза на 30 дм³ воды взято 9 дм³ глицерина C₃H₅(OH)₃ (плотность глицерина 1261 кг/м³). Определите, при какой наиминишей температуре можно, залив антифриз в радиатор, оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что вода в радиаторе замерзнет. Криоскопическая постоянная воды $K_{\kappa} = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$.

10. ПДК солей тяжелых металлов для воды составляет 0,005 % (мас.). Установите, можно ли использовать водопроводную воду при приготовлении раствора для полоскания горла или дезинфекции ран, если в 1 кг этой воды содержится 0,3 г солей. Будет ли пригодна вода для использования после пропускания через фильтр «Аквафор-300», если фильтр удерживает 88 % попавших в него солей?

Глава 17. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

17.1. Особенности свойств электролитов

Электролитами называют ионные проводники, ток в которых переносит ионы. Различают *жидкие* и *твердые электролиты*. К жидким относят: *водные растворы* кислот, оснований, солей; *неводные растворы*, растворителями в которых являются как неорганические (например, жидкие аммиак или цианистый водород), так и органические соединения (например, уксусная кислота); *расплавы* твердых веществ с преимущественно ионным типом химической связи. В настоящее время широко исследуются твердые электролиты, или *сверхионные проводники*, например, галогениды AgI, Ag₄[RbI₅] или оксидные фазы ZrO₂·CaO, Na₂O·11Al₂O₃, перспективные для создания химических источников тока.

Электролит состоит из положительно и отрицательно заряженных ионов, которые в отсутствие внешнего электрического поля перемещаются беспорядочно; при наложении электрического поля

движение ионов становится направленным: катионы перемещаются к отрицательному электроду, анионы — к положительному.

Проводимость электролитов зависит от ряда факторов: природы электролита, температуры и концентрации раствора. С увеличением температуры она возрастает (в отличие от проводимости металлов, ток в которых переносят электроны). Она определяется количеством ионов n_i , величиной заряда иона q_i и скоростью перемещения ионов r_i в электролите.

В бинарном электролите $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$ возникает направленное перемещение ионов, создающее некоторую плотность тока j :

$$j = j_+ + j_- = n_+ q_+ r_+ + n_- q_- r_-.$$

Удельная электрическая проводимость электролита κ — величина, обратная удельному сопротивлению ρ объема электролита, который помещен между электродами площадью $S = 1 \text{ см}^2$, находящимися на расстоянии $l = 1 \text{ см}$.

Согласно закону Ома, при градиенте потенциала $E = 1 \text{ В/см}$ удельная электрическая проводимость κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, будет определяться плотностью тока:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = n_+ q_+ r_+ + n_- q_- r_-.$$

Для электролита с молярной концентрацией C и степенью диссоциации α удельная электрическая проводимость κ описывается уравнением

$$\kappa = C\alpha(l_+ + l_-), \quad (17.1)$$

где l_+ , l_- — подвижность ионов, $\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$, т. е. абсолютные скорости перемещения ионов при градиенте потенциала $E = 1 \text{ В/см}$.

Как видно на рис. 17.1, с увеличением концентрации проводимость растворов сначала возрастает, что обусловлено увеличением концентрации ионов, достигает некоторого максимального значения, затем начинает уменьшаться, что можно объяснить снижением скорости перемещения ионов при увеличении их количества в элек-

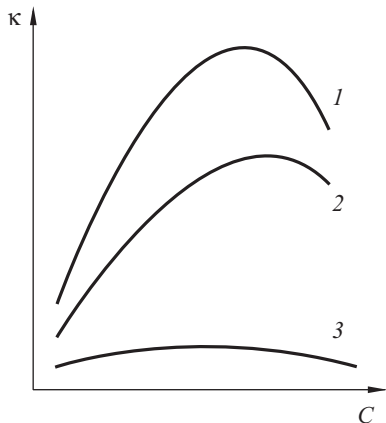


Рис. 17.1. Зависимость удельной проводимости от концентрации: 1 — H_2SO_4 ; 2 — KOH ; 3 — CH_3COOH

трическом поле. Эта закономерность соблюдается и для сильных электролитов (кривые 1, 2), и для слабых (кривая 3).

При изучении влияния концентрации на электрическую проводимость электролитов используется понятие молярной электрической проводимости раствора, которую рассчитывают по экспериментально определяемой удельной проводимости.

Молярная электрическая проводимость λ раствора есть величина, обратная сопротивлению объема раствора, который содержит 1 моль эквивалентов растворенного вещества, помещенного между расположенными на расстоянии 1 см друг от друга электродами.

Молярная проводимость λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, связана с удельной проводимостью κ и молярной концентрацией раствора C соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa}{C}. \quad (17.2)$$

Молярная электрическая проводимость электролитов возрастает с уменьшением концентрации, т. е. с увеличением разбавления раствора $V = \frac{1}{C}$, достигая некоторого предельного значения λ_{∞} , называемого молярной проводимостью при бесконечном разбавлении (рис. 17.2).

Бесконечно разбавленные растворы электролитов можно считать состоящими только из положительно и отрицательно заряженных ионов.

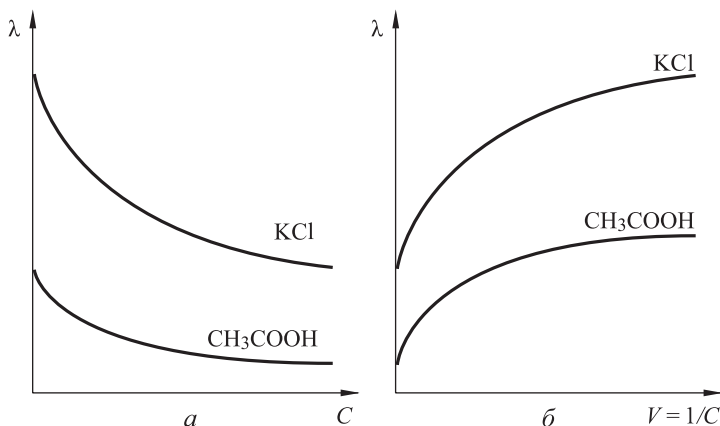


Рис. 17.2. Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации (а) и разбавления (б) для KCl и CH_3COOH

Молярная электрическая проводимость λ_{∞} бесконечно разбавленного раствора принимается равной сумме предельных молярных электрических проводимостей катиона $\lambda_{+\infty}$ и аниона $\lambda_{-\infty}$ (закон Кольрауша):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}. \quad (17.3)$$

Значения молярных электрических проводимостей ионов можно найти в справочниках.

Для растворов электролитов, даже бесконечно разбавленных, не выполняются законы Рауля и уравнение Вант-Гоффа. Для них снижение давления насыщенного пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление всегда больше, чем для растворов неэлектролитов той же концентрации.

Для учета этих отклонений Я. Вант-Гофф внес в соответствующие уравнения для электролитов поправку — изотонический коэффициент.

Изотонический коэффициент i — безразмерная величина, численно равная отношению какого-либо коллигативного свойства электролита (эл) к значению этого же свойства неэлектролита (неэл) такой же концентрации при постоянстве прочих параметров системы (см. разд. 16.5):

$$i = \frac{\Delta P_{\text{эл}}}{\Delta P_{\text{неэл}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип.эл}}}{\Delta T_{\text{кип.неэл}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам.эл}}}{\Delta T_{\text{зам.неэл}}} = \frac{\pi_{\text{эл}}}{\pi_{\text{неэл}}}. \quad (17.4)$$

Изотонический коэффициент для растворов электролитов всегда больше единицы, он характеризует увеличение количества частиц в электролите, причем с разбавлением раствора значение коэффициента возрастает.

Законы Рауля и уравнение Вант-Гоффа для электролитов записываются с учетом изотонического коэффициента (иначе — коэффициента диссоциации) следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} &= X_B i; & \Delta T_{\text{кип}} &= K_{\kappa} \frac{m1000}{Mm_s} i; \\ \Delta T_{\text{зам}} &= K_{\kappa} \frac{m1000}{Mm_s} i; & \pi &= CRTi, \end{aligned} \quad (17.5)$$

где C — концентрация раствора, моль/м³.

Для объяснения свойств растворов электролитов С. Аррениус предложил *теорию электролитической диссоциации*, согласно которой электролиты в растворах под действием полярных молекул растворителя распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. В результате образования ионов увеличивается количество частиц в растворе; ионы ведут себя подобно молекулам идеального газа, т. е. не взаимодействуют между собой. Диссоциация электролита на ионы не является полной, между распавшимися и недиссоциированными частицами устанавливается равновесие.

На рис. 17.3 представлены стадии электролитической диссоциации полярных молекул (а) и ионных кристаллов (б) при растворении в полярном растворителе. На стадии I в результате диполь-дипольного (а) или ион-дипольного (б) взаимодействия электролита с растворителем полярные молекулы или ионы в кристаллической решетке оказываются окруженными сольватной оболочкой, состоящей из молекул растворителя. В результате сольватации связи

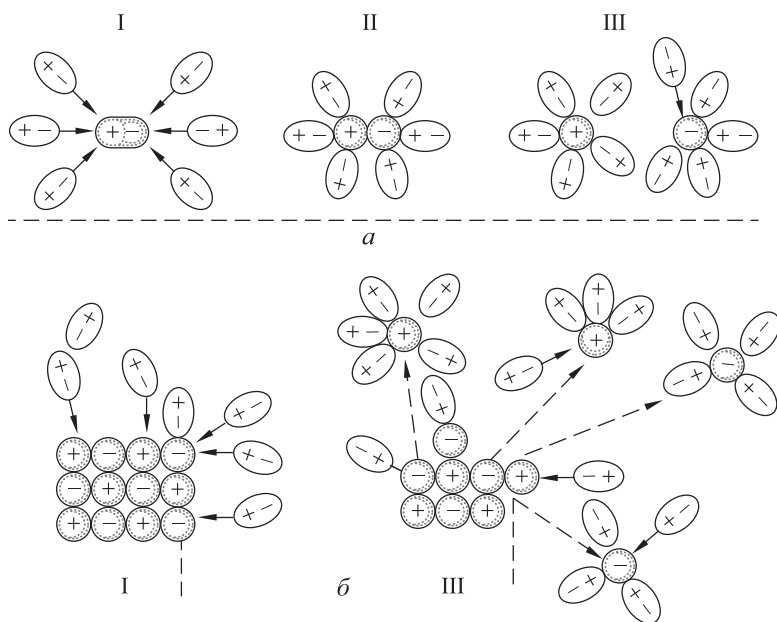


Рис. 17.3. Стадии электролитической диссоциации полярных молекул (а) и ионных кристаллов (б):

I — стадия сольватации; II — стадия ионизации; III — стадия диссоциации;
 (+ -) — молекулы растворителя

в полярных молекулах поляризуются, в пределе становятся ионными (стадия II) и разрываются с образованием сольватированных ионов (стадия III). При растворении ионных кристаллов после стадии сольватации сразу следует стадия диссоциации.

Для оценки полноты диссоциации вводится понятие *степени диссоциации* α , которая равна отношению количества частиц $N_{\text{дис}}$, распавшихся на ионы, к общему количеству находящихся в растворе частиц $N_{\text{общ}}$:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}} \quad (17.6)$$

Степень диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора, температуры, присутствия посторонних веществ.

По значению степени диссоциации электролиты условно подразделяют либо на три группы: *сильные* ($\alpha \geq 0,3$), *средней силы* ($0,03 < \alpha < 0,3$) и *слабые* ($\alpha \leq 0,03$), либо на две группы: *сильные* ($\alpha \geq 0,5$) и *слабые* ($\alpha \leq 0,5$).

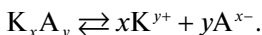
К сильным электролитам относятся почти все соли за редким исключением (например, HgCl_2 , ZnCl_2), большинство неорганических кислот (HCl , HNO_3) и щелочей (NaOH , Ba(OH)_2 , KOH); к слабым — все органические кислоты, H_2O , водные растворы сероводорода H_2S , цианистого водорода HCN , фтористого водорода HF , аммиака NH_3 и т. д. Электролитами средней силы являются некоторые неорганические кислоты, например H_3PO_4 , H_2SO_3 .

Степень диссоциации экспериментально можно определить, зная молярную электрическую проводимость электролита данной концентрации λ_v и относя ее к молярной электрической проводимости бесконечно разбавленного раствора этого же электролита λ_∞ :

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{\lambda_v}{\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}}. \quad (17.7)$$

Степень диссоциации α можно также определить по измерениям коллигативных свойств растворов электролитов, так как α связана с изотоническим коэффициентом i .

Установим эту связь, приняв, что вещество K_xA_y в количестве n моль распадается на x катионов K^{y+} и y анионов A^{x-} при степени диссоциации α :



Общее количество частиц (молекул и ионов) после растворения электролита составит:

$$\sum n = n - n\alpha + n\alpha x + n\alpha y = n[1 + \alpha(x + y - 1)].$$

Отношение общего количества образовавшихся частиц к первоначальному, по определению, есть изотонический коэффициент i :

$$i = \frac{n[1 + \alpha(x + y - 1)]}{n} = 1 + \alpha(k - 1), \quad (17.8)$$

где $k = (x + y)$ — с умма катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита.

При $\alpha \rightarrow 1$ изотонический коэффициент $i \rightarrow k = (x + y)$.

17.2. Ионные равновесия в растворах слабых электролитов. Диссоциация воды

Диссоциация электролита — обратимый процесс, к которому можно применить закон действующих масс.

Для бинарного электролита типа КА, в котором устанавливается равновесие диссоциации



можно записать выражение константы равновесия:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}. \quad (17.9)$$

Если в объеме V раствора содержится n моль бинарного электролита КА со степенью диссоциации α , то в результате диссоциации образуется $\frac{n\alpha}{V}$ моль ионов K^+ и A^- и останется $\frac{(n - n\alpha)}{V}$ недиссоциированных молекул КА.

Подставляя полученные выражения в уравнение (17.9), получим

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{(n\alpha)^2 V}{(n - n\alpha)V^2} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{n}{V} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C. \quad (17.10)$$

Уравнение (17.10) носит название *закона разбавления Оствальда* (разбавление — величина, обратная концентрации).

Константа диссоциации, как любая константа равновесия, не зависит от концентрации, что позволяет рассчитать из уравнения (17.10) степень диссоциации электролита.

Если $K < 1 \cdot 10^{-4}$, то уравнение (17.10) можно упростить, приняв $(1 - \alpha) = 1$, тогда

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}. \quad (17.11)$$

Вода относится к слабым электролитам, она очень незначительно диссоциирует на ионы ($\alpha \approx 2 \cdot 10^{-9}$):



Протон H^+ в свободном виде в водном растворе не существует, соединяясь с молекулой воды, он образует ион гидроксония H_3O^+ . Тем не менее в уравнениях диссоциации воды и кислот условно записывается ион H^+ .

Молярная концентрация недиссоциированных молекул воды $([\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} \approx 55,56 \text{ моль/дм}^3)$ остается постоянной величиной, поскольку степень диссоциации воды очень мала.

Константу равновесия диссоциации воды

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

можно заменить другой константой, называемой **ионным произведением воды K_w** :

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}, \quad T = 298 \text{ К}. \quad (17.12)$$

Равновесие между ионами H^+ и OH^- существует не только в воде, но и во всех водных растворах. В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение концентрации водородных ионов вызывает уменьшение концентрации гидроксидных ионов, и наоборот, но их произведение остается постоянным. Используя ионное произведение воды, можно определять кислотность или щелочность среды в разбавленных растворах.

Вследствие малых значений концентраций ионов вводятся логарифмические показатели среды:

$$\begin{array}{ll} \text{водородный} & \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \\ \text{гидроксидный} & \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \end{array}$$

в нейтральной среде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [10^{-7}] = 7; \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg [10^{-7}] = 7;$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\lg [K_w] = \text{p}K_w = 14;$$

в кислотной среде

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/дм}^3, \text{pH} < 7; [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ моль/дм}^3; \text{pOH} > 7;$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14;$$

в щелочной среде

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/дм}^3, \text{pH} > 7; [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ моль/дм}^3, \text{pOH} < 7;$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Для оценки величины pH раствора часто используют индикаторы, изменяющие свою окраску в зависимости от концентрации ионов H^+ или OH^- , их называют кислотно-основными индикаторами. Обычно это органические вещества — слабые кислоты или основания, молекулы и ионы которых имеют различную окраску. Индикаторы изменяют окраску при изменении концентрации ионов H^+ или OH^- в растворе не скачкообразно, а в некотором интервале значений pH, составляющем примерно две единицы. Индикаторы, помимо интервала перехода окраски, характеризуются *показателем pT*, определяющим значение pH, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски (табл. 17.1).

Таблица 17.1

**Кислотно-основные индикаторы,
используемые в кислотно-основном титровании**

Индикатор	Окраска в кислотной среде	Окраска в щелочной среде	Область перехода pH	pT
Фенолфталеин	Бесцветная	Красная	8,0—10,0	9,0
Лакмус	Красная	Синяя	5,0—8,0	7,0
Метилоранж	Розовая	Желтая	3,1—4,4	4,0

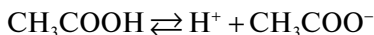
17.3. Буферные растворы

Буферные растворы — это растворы, поддерживающие постоянное значение pH при разбавлении или при добавлении небольшого количества сильных кислот или оснований. Обычно буферные растворы содержат слабый электролит (кислоту или основание) и сильный электролит, имеющий одинаковый со сла-

бым электролитом ион. Например, ацетатный буферный раствор содержит уксусную кислоту CH_3COOH и ее соль — ацетат натрия CH_3COONa ; аммиачный буфер содержит водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и соль — хлорид аммония NH_4Cl .

Рассмотрим процессы, происходящие в ацетатном буфере.

Уксусная кислота — слабый электролит, обратимо диссоциирующий на ионы:



Константа диссоциации кислоты (« a » означает «кислота», от лат. *acidus* — кислый):

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,754 \cdot 10^{-5}. \quad (17.13)$$

Используя уравнение (17.11), вычислим степень диссоциации уксусной кислоты в 0,01М раствора:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C}} \approx \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 0,0418 = 4,18\%;$$

концентрация ионов

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C\alpha = 0,0418 \cdot 0,01 = 4,18 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Ацетат натрия — сильный электролит, в растворе диссоциирует практически полностью:



Концентрация ацетат-ионов в 0,1М CH_3COONa равна концентрации соли:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Увеличение концентрации ионов CH_3COO^- в растворе приводит к смещению равновесия диссоциации кислоты влево, т. е. подавляет диссоциацию слабого электролита.

Равновесная концентрация кислоты вследствие малой степени ее диссоциации будет определяться значением ее начальной концентрации:

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= C_{\text{кисл}} - C_{\text{кисл}}\alpha = 0,01 - 0,01 \cdot 0,0418 = \\ &= 0,01 - 0,000418 = 0,01 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Равновесная концентрация ацетат-ионов CH_3COO^- в буферном растворе по той же причине будет равна концентрации соли:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{буф}} = C_{\text{соли}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Поскольку константа диссоциации уксусной кислоты остается постоянной ($T = \text{const}$), уравнение (17.13) можно записать в виде:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][C_{\text{соли}}]}{[C_{\text{кисл}}]}, \quad (17.14)$$

откуда

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Из уравнения (17.14) следует, что концентрация ионов водорода и, соответственно, значение pH буферного раствора зависят только от соотношения концентраций слабой кислоты и ее соли. При разбавлении или концентрировании раствора изменяются абсолютные значения концентраций, но их отношение остается постоянным, вследствие чего сохраняется постоянным значение pH буферного раствора.

17.4. Свойства сильных электролитов

Экспериментальные исследования показали, что гипотеза С. Аррениуса об установлении динамического равновесия между молекулами и ионами в растворах сильных электролитов, как это имеет место в растворах слабых электролитов, неверна. Во-первых, потому, что величина концентрационной константы диссоциации сильного электролита зависит от концентрации; во-вторых, не удалось обнаружить в растворах сильных электролитов недиссоциированных молекул. Это позволило сделать вывод о том, что сильные электролиты в растворах любых концентраций полностью диссоциированы на ионы, следовательно, закономерности, полученные для слабых электролитов, не могут применяться к сильным электролитам без соответствующих поправок.

Современная теория сильных электролитов, основные положения которой были сформулированы П. Дебаем и Э. Хюккелем, исходит из предположения, что в растворах сильных электролитов нельзя пренебрегать электростатическим взаимодействием между ионами. Процессы взаимодействия ионов (притяжение противоположно заряженных и отталкивание одноименно заряженных

ионов) приводят к тому, что вблизи каждого иона находятся преимущественно ионы с противоположным зарядом, образующие так называемую *ионную атмосферу*. Радиус ионной атмосферы сравнительно велик, вследствие чего перекрываются ионные атмосферы соседних ионов. Кроме того, каждый ион окружен сольватной оболочкой из молекул растворителя, т. е. в растворе сильного электролита возникает подобие пространственной структуры, что ограничивает свободу перемещения ионов и приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, в каком действовало бы уменьшение степени диссоциации. Существование ионных атмосфер и есть тот характерный признак, который отличает реальные растворы от идеальных.

Мерой взаимодействия ионных атмосфер является *ионная сила* раствора электролита, которая равна полусумме моляльных концентраций всех ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum C_{mi} z_i^2. \quad (17.15)$$

Поскольку закон действующих масс не учитывает взаимодействия ионов, для описания свойств сильных электролитов вместо понятий *концентрации электролита* и *концентрации ионов электролита* введены понятия *средняя активность электролита* a_{\pm} и *средние активности ионов* a_{+} и a_{-} . Активности пропорциональны моляльным концентрациям электролита:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{m\pm}; \quad a_{+} = \gamma_{+} C_{m+}; \quad a_{-} = \gamma_{-} C_{m-}, \quad (17.16)$$

где $\gamma_{\pm}, \gamma_{+}, \gamma_{-}$ — средние ионные коэффициенты активности электролита, катиона и аниона соответственно, характеризующие отклонение свойств электролита от идеального состояния.

Для 1—1 зарядного сильного электролита типа КА, диссоциирующего на ионы



можно написать термодинамическую константу равновесия, выразив ее через активность электролита и ионов:

$$K_a = \frac{a_{K^{+}} a_{A^{-}}}{a_{КА}}. \quad (17.17)$$

Поскольку приготовить раствор, содержащий только катионы или анионы, невозможно в силу его электронейтральности, то и нельзя экспериментально отдельно определить γ_{+} и γ_{-} , a_{+} , a_{-} соответственно. Поэтому используют понятие «средние». Для идеальных растворов $\gamma_{\pm} = 1$.

Коэффициент активности электролита вычисляют по экспериментальным данным, измеряя, например, температуру кипения или замерзания раствора и относя ее к теоретически рассчитанному (по законам идеальных растворов) значению.

Кроме экспериментального определения используют теоретические методы, рассчитывая средний коэффициент активности электролита γ_{\pm} как среднее геометрическое коэффициентов активности катиона и аниона; аналогично определяют a_{\pm} и $C_{m\pm}$. Например, для раствора NaCl

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}.$$

Метод расчета *среднего ионного коэффициента активности* γ_{\pm} сильного электролита с использованием ионной силы был разработан П. Дебаем и Э. Хюккелем.

Для бинарного электролита КА уравнение имеет вид

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (17.18)$$

где z_+ и z_- — заряды ионов, произведение которых взято по модулю; I — ионная сила раствора электролита.

Уравнение (17.18) применимо только к разбавленным растворам сильных электролитов, концентрация которых не превышает 0,01 моль/дм³.

Для более концентрированных растворов бинарных электролитов уравнение (17.18) преобразуется в более сложные выражения в зависимости от значения ионной силы:

$$0,01 < I < 0,1 \quad \lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,51 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}; \quad (17.19)$$

$$0,1 < I < 1 \quad \lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,51 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 |z_+ z_-| I. \quad (17.20)$$

В теории сильных электролитов постулируется, что для электролитов разной природы, ионные силы которых одинаковы, средние ионные коэффициенты активности также одинаковы (табл. 17.2). Из этих данных следует, что в области очень разбавленных растворов (меньше 0,01 моль/дм³) средние коэффициенты активности электролитов стремятся к единице; с увеличением концентраций они уменьшаются и при концентрациях от 0,1 до 1,0 моль/дм³ имеют минимальные значения; в области высоких концентраций могут достигать больших значений.

Таблица 17.2

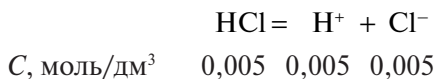
**Средние значения ионных коэффициентов активности
для растворов HCl и KOH**

C , моль/дм ³	γ_{\pm} , HCl	γ_{\pm} , KOH
0,001	0,965	0,965
0,01	0,904	0,905
0,1	0,796	0,798
1,0	0,851	0,762
10,0	25,2	15,8

Для очень разбавленных растворов электролитов можно принять $C_m \approx C$.

Пример 17.1. Вычислите активность ионов водорода и pH 0,005 М водного раствора соляной кислоты.

Решение. Записываем уравнение диссоциации соляной кислоты:



Водородный показатель pH раствора сильного электролита определяется активностью ионов H^+ :

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+},$$

которая связана с концентрацией через средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} :

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} C_{\text{H}^+}.$$

Значение коэффициента активности зависит от значения ионной силы раствора электролита, которую определяем с помощью уравнения (17.15):

$$I = 0,5 \sum C_i z_i^2 = 0,5(0,005 \cdot 1^2 + 0,005 \cdot 1^2) = 0,005.$$

Средний ионный коэффициент активности для иона H^+ вычисляем по уравнению (17.18):

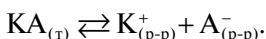
$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \sqrt{I} = 0,51 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,005} = -0,0360; \gamma_{\pm} = 0,920.$$

Определяем активность ионов водорода и pH раствора:

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} C_{\text{H}^+} = 0,005 \cdot 0,920 = 0,00463, \quad \text{pH} = -\lg 0,00463 = 2,33.$$

17.5. Гетерогенные ионные равновесия

В насыщенном растворе электролита устанавливается гетерогенное равновесие между твердой и жидкой фазами:



Константа равновесия такой системы может быть выражена через активность компонентов:

$$K_a = \frac{a_{\text{K}_{(\text{р-р})}^+} a_{\text{A}_{(\text{р-р})}^-}}{a_{\text{KA}_{(\text{т})}}}. \quad (17.21)$$

Поскольку концентрация насыщенного раствора зависит только от температуры, то активность электролита является постоянной величиной и ее можно ввести в константу равновесия.

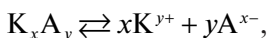
*Произведение активностей ионов в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с осадком, есть постоянная величина, называемая **произведением растворимости** и обозначаемая **ПР**:*

$$\text{ПР} = a_+ a_-. \quad (17.22)$$

Произведение растворимости, как правило, малая величина, значительно меньше единицы, поэтому произведение активностей ионов в разбавленных растворах можно заменить произведением их равновесных концентраций:

$$\text{ПР} = [\text{K}^+][\text{A}^-]. \quad (17.23)$$

Для электролита сложного состава K_xA_y , процесс диссоциации которого описывает уравнение



ПР имеет вид

$$\text{ПР} = [\text{K}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y. \quad (17.24)$$

Зная концентрации реагирующих веществ, можно с помощью ПР рассчитать вероятность образования или растворения осадка.

Осадок образуется, если произведение значений концентрации ионов, образующих малорастворимый электролит, больше значения его произведения растворимости.

Осадок растворяется, если произведение значений концентрации ионов, образующих малорастворимый электролит, меньше значения его произведения растворимости.

Зная произведение растворимости, можно вычислить концентрацию ионов в насыщенном растворе, т. е. растворимость вещества в воде. Растворимость малорастворимого электролита уменьшается при введении в его раствор другого вещества, содержащего одноименный ион, поскольку равновесие в насыщенном растворе смещается в сторону выпадения осадка, что и приводит к уменьшению растворимости.

Пример 17.2. Вычислите растворимость цианида серебра в воде при $T = 298 \text{ K}$, если произведение растворимости AgCN $\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-14}$. Как изменится растворимость соли при введении в раствор при постоянной температуре $0,01 \text{ моль AgNO}_3$, степень диссоциации которого в растворе можно принять за единицу? Изменением объема раствора можно пренебречь.

Решение. В насыщенном растворе цианида серебра устанавливается равновесие:



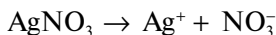
Концентрации ионов Ag^+ и CN^- одинаковы:

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{CN}^-} = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-14}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Растворимость соли определяется концентрацией ее ионов:

$$S = C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{CN}^-} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

При введении сильного электролита, практически полностью диссоциирующего на ионы



в растворе увеличивается концентрация ионов Ag^+ :

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Ag}^+ (\text{исх})} + C_{\text{Ag}^+ (\text{доб})} = 1,26 \cdot 10^{-7} + 0,01 \approx 0,01 \text{ моль/дм}^3.$$

Равновесие диссоциации в насыщенном растворе AgCN смещается в сторону выпадения осадка, что приводит к установлению новых равновесных концентраций ионов Ag^+ и CN^- . При постоянной температуре произведение растворимости остается

постоянным, что позволяет вычислить новую равновесную концентрацию ионов CN^- :

$$C_{\text{CN}^-} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCN}}}{C_{\text{Ag}^+}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{0,01} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

В результате введения в насыщенный раствор цианида серебра 0,01 моль AgNO_3 произошло увеличение концентрации Ag^+ в

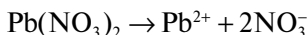
$$\frac{0,01}{1,26 \cdot 10^{-7}} = 8 \cdot 10^4 \text{ раз и уменьшение концентрации } \text{CN}^- \text{ в}$$

$$\frac{1,26 \cdot 10^{-7}}{1,6 \cdot 10^{-12}} = 8 \cdot 10^4 \text{ раз. Растворимость } \text{AgCN} \text{ при введении в}$$

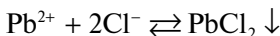
раствор Ag^+ уменьшилась; избыток соли выпал в осадок.

Пример 17.3. Определите, сможет ли образоваться осадок хлорида свинца PbCl_2 при смешении равных объемов 0,1М раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0,05М раствора хлорида натрия NaCl ?

Решение. Обе соли являются сильными электролитами, практически полностью диссоциирующими на ионы:



В растворе возможна реакция



сопровождающаяся образованием осадка PbCl_2 , если произведение значений концентрации ионов Pb^{2+} и Cl^- в растворе будет больше значения произведения растворимости PbCl_2 .

При смешении равных объемов растворов нитрата свинца и хлорида натрия общий объем увеличится в 2 раза, следовательно, значения концентрации каждого из ионов уменьшатся в 2 раза и станут равными:

$$C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,5 \cdot 0,1 = 0,05 \text{ моль/дм}^3, \quad C_{\text{Cl}^-} = 0,5 \cdot 0,05 = 0,025 \text{ моль/дм}^3.$$

Произведение значений концентрации ионов Pb^{2+} и Cl^- в растворе составляет

$$C_{\text{Pb}^{2+}} C_{\text{Cl}^-}^2 = 0,05(0,025)^2 = 3,125 \cdot 10^{-5} > \text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Осадок образуется.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Объясните, почему вода хорошо растворяет хлорид натрия, но не растворяет парафин, а бензин, наоборот, хорошо растворяет парафин, но не растворяет хлорид натрия.

2. Осмотическое давление 0,1М водного раствора хлорида магния при температуре 298 К составляет 691 кПа. Вычислите изотонический коэффициент и степень диссоциации MgCl_2 в растворе.

3. Определите pH водного раствора аммиака с концентрацией 0,0025 моль/дм³. Как изменится pH раствора при введении в него 0,01 моль гидроксида натрия, полностью диссоциирующего в растворе? Константа диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

4. Вычислите, как изменится концентрация ионов водорода и pH 0,3М раствора уксусной кислоты, если его разбавить в 10 раз. $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

5. Определите ионную силу раствора и активность ионов в 1 дм³ раствора, содержащего 0,05 моль сульфата магния и 0,01 моль хлорида магния.

6. Для уменьшения кислотности почвы на садовом участке можно провести известкование доломитовой мукой, представляющей собой смесь карбонатов кальция и магния. Известно, что степень диссоциации первой из этих солей составляет 0,04 %, а второй — 0,02 %. Рассчитайте, какую площадь можно обработать 3 кг этой смеси, если на 1 сотке (0,01 га) содержится до 20 моль ионов водорода.

7. В промышленных сточных водах концентрация катионов свинца (II) не должна превышать 0,1 мг/л. Установите, обеспечивается ли очистка сточных вод от свинца осаждением его в виде иодида при $T = 298$ К. Произведение растворимости PbI_2 при этой температуре равно $8,2 \cdot 10^{-9}$.

8. Нижний предел бактерицидного действия серебра оценивается концентрацией его в растворе порядка 10^{-6} мг/дм³. Определите, достаточно ли серебра в насыщенном растворе AgCl для его бактерицидного действия. $\text{P}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-6}$.

9. Для осветления питьевой воды к ней добавляют сульфат алюминия. Образующийся студнеобразный гидроксид алюминия хорошо сорбирует взвешенные в воде частицы. Определите остаточную концентрацию катионов алюминия в воде при pH = 6,55 и температуре 25 °С. $\text{P}_{\text{Al(OH)}_3} = 1,86 \cdot 10^{-34}$.

10. В соответствии с «Медико-биологическими требованиями и санитарными нормами...», действующими в России, в питьевой

(газированной) воде допустимо содержание элементов, мг/дм³, не более: 0,3 Pb; 0,03 Cd; 3,0 Cu; 10 Zn.⁶

Можно ли обнаружить эти вещества в воде, добавляя к ней раствор: а) соды Na₂CO₃ (0,01М; 0,1М); б) NaOH (0,01М; 0,1М)? Для решения используйте данные, приведенные ниже:

Вещество	PbCO ₃	CuCO ₃	Pb(OH) ₂	Cu(OH) ₂
ПР	7,5 · 10 ⁻¹⁴	2,5 · 10 ⁻¹⁰	1,0 · 10 ⁻¹⁵	5,6 · 10 ⁻²⁰
Вещество	CdCO ₃	ZnCO ₃	Cd(OH) ₂	Zn(OH) ₂
ПР	1,0 · 10 ⁻¹²	5,3 · 10 ⁻¹¹	4,3 · 10 ⁻¹⁵	1,3 · 10 ⁻¹⁷

Глава 18. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

18.1. Реакции обмена

В электролитах реакции протекают между ионами, их можно подразделить на два типа:

реакции обмена, в которых не происходит изменения степеней окисления ионов;

окислительно-восстановительные реакции (ОВР), в которых степени окисления ионов изменяются.

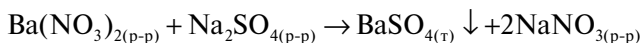
Реакции обмена могут протекать необратимо и обратимо.

Необратимо реакции обмена протекают в направлении образования малорастворимых соединений, выпадающих в осадок или переходящих в газовую фазу, малодиссоциированных соединений или комплексных ионов.

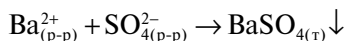
В ионно-молекулярных уравнениях обменных реакций сильные электролиты записывают в виде ионов, малорастворимые и малодиссоциированные соединения — в виде молекул.

Рассмотрим основные типы реакций обмена, протекающих необратимо.

1. *Реакции, протекающие с образованием осадка:*



или в ионно-молекулярной форме:

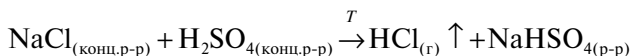


⁶ Зайцев О.С. Там же. С. 414.

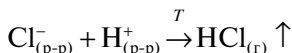
Реакция протекает в прямом направлении самопроизвольно, что подтверждает понижение стандартной энергии Гиббса:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^0 &= \Delta G_{f, 298}^0(\text{BaSO}_4) - \Delta G_{f, 298}^0(\text{Ba}^{2+}) - \Delta G_{f, 298}^0(\text{SO}_4^{2-}) = \\ &= 1348,43 - (-547,50) - (-743,99) = -56,94 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

2. Реакции, протекающие с образованием летучих веществ, которые переходят в газовую фазу:

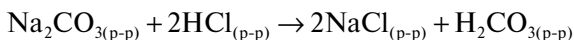


или

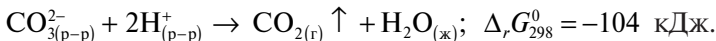


Равновесие реакции смещено вправо, так как продукт реакции HCl удаляется из реагирующей смеси.

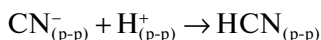
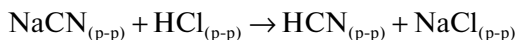
Некоторые реакции этого типа протекают через стадию образования слабого электролита, сразу распадающегося на малодиссоциирующие и (или) малорастворимые вещества:



или в ионно-молекулярной форме:

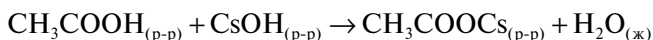
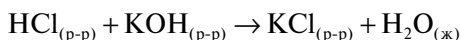
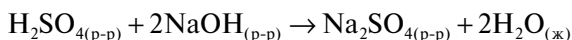


3. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов:

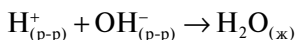


Цианистоводородная кислота HCN является слабым электролитом с константой диссоциации $K_a = 4,95 \cdot 10^{-10}$, соответственно; константа равновесия ее образования в растворе $K_c \approx 2,0 \cdot 10^9$, что определяет протекание реакции практически до конца.

К этому типу реакций относятся *реакции нейтрализации*, в результате которых образуется слабый электролит — вода:

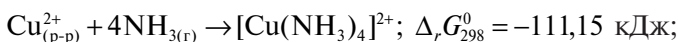


Реакции нейтрализации выражаются одним и тем же ионно-молекулярным уравнением:



Стандартная энергия Гиббса реакции $\Delta_r G_{298}^0 = -79,9$ кДж.

4. Реакции, протекающие с образованием комплексных ионов:



Комплексные ионы обычно слабо диссоциируют в водных растворах, их константы нестойкости малы, а константы образования велики, поэтому реакции образования комплексов протекают необратимо.

Обратимо протекает большинство реакций гидролиза.

18.2. Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза

Гидролизу подвергаются как неорганические вещества (соли и солеобразные соединения), так и органические соединения (углеводы, белки, жиры и др.).

Гидролизом называют реакцию обменного взаимодействия химического соединения с молекулами воды, в результате которого, как правило, изменяется pH раствора.

Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с молекулами воды. Чем значительнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз.

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты, *не подвергаются гидролизу*, так как значения концентрации ионов не изменяются. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды ($\text{pH} \approx 7$). К ним относятся нитраты, сульфаты, хлориды, бромиды, иодиды щелочных и щелочно-земельных элементов.

Малорастворимые соли (CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.) не подвергаются гидролизу из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей. Гидролизу подвергаются соли, образованные разными по способности к диссоциации основаниями и кислотами.

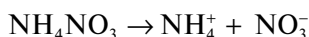
Уравнения гидролиза записывают в молекулярной, полной или сокращенной ионно-молекулярной форме.

Различают три типа гидролиза солей.

Гидролизу по катиону подвергаются соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, например, нитрат аммония NH_4NO_3 , сульфат меди CuSO_4 , хлорид алюминия AlCl_3 и др.

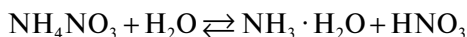
Рассмотрим в качестве примера гидролиз NH_4NO_3 , который обусловлен образованием слабого основания, в результате чего в растворе появляется избыток ионов H^+ , среда раствора становится кислотной ($\text{pH} < 7$).

Нитрат аммония в растворе как сильный электролит практически полностью диссоциирует на ионы:

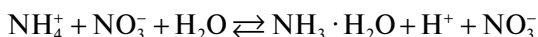


Молекулы воды взаимодействуют с ионом аммония, образуя гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Следовательно, гидролиз NH_4NO_3 можно представить такими уравнениями, как:

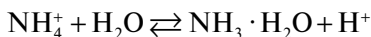
молекулярное



полное ионно-молекулярное



сокращенное ионно-молекулярное



Сокращенное ионно-молекулярное уравнение полностью описывает процесс гидролиза.

Гидролиз является обратимым процессом, который подчиняется закону действующих масс и характеризуется константой равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}. \quad (18.1)$$

В выражение константы равновесия входит равновесная концентрация воды, которую в разбавленных растворах солей можно считать постоянной.

Умножив левую и правую части уравнения (18.1) на $[\text{H}_2\text{O}]$, получим константу гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = K_c [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (18.2)$$

Проведем некоторые преобразования уравнения (18.2), умножив числитель и знаменатель на $[\text{OH}^-]$:

$$K_{\text{гидр}} = K_C [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}.$$

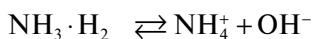
В числителе можно выделить ионное произведение воды:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

тогда

$$K_{\text{гидр}} = K_C [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] K_w}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}.$$

Отношение трех оставшихся концентраций представляет величину, обратную константе диссоциации слабого основания:



$$\frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}.$$

Таким образом, константу гидролиза можно записать как отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабого основания:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} \quad (18.3)$$

или в общем виде:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_b}, \quad (18.4)$$

где K_b — константа диссоциации основания (в индексе буква «b» от англ. *base* — основание).

Уравнение (18.4) справедливо для всех солей, образованных слабыми однозарядными основаниями и сильными кислотами.

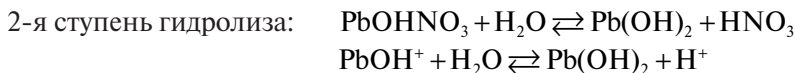
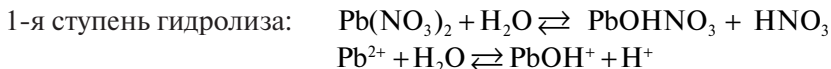
В случае если слабое основание содержит многозарядный катион, например Pb^{2+} в $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Al^{3+} в AlCl_3 , гидролиз протекает в несколько стадий, соответствующих стадиям диссоциации основания.

В качестве примера рассмотрим гидролиз $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Гидроксид свинца является слабым основанием, диссоциирующим ступенчато:

1-я степень диссоциации: $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{OH}^-$, $K_{b_1} = 5,01 \cdot 10^{-4}$;

2-я степень диссоциации: $\text{PbOH}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$, $K_{b_2} = 1,41 \cdot 10^{-8}$.

Гидролиз $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ протекает также ступенчато через стадию образования основной соли PbOHNO_3 :



Константы гидролиза по отдельным ступеням выражают уравнениями, аналогичными уравнению (18.4), но с учетом отличий, поскольку константы диссоциации будут соответствовать той ступени диссоциации основания, на которой подвергается диссоциации соответствующий ион.

Расчет константы гидролиза $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по 1-й ступени проводится по уравнению

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{b_2}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,41 \cdot 10^{-8}} = 7,09 \cdot 10^{-7}, \quad (18.5)$$

в которое входит константа диссоциации основания $\text{Pb}(\text{OH})_2$ по 2-й ступени.

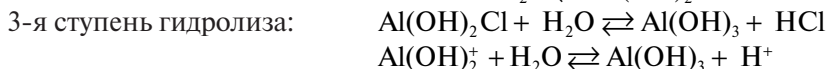
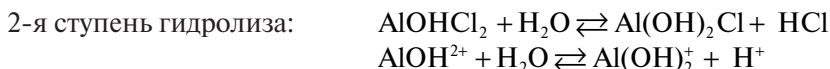
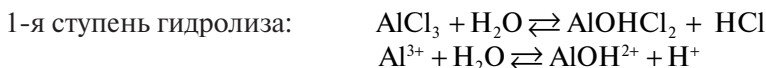
Расчет константы гидролиза $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по 2-й ступени проводится согласно уравнению

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{b_1}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,01 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-11}, \quad (18.6)$$

в которое входит константа диссоциации основания $\text{Pb}(\text{OH})_2$ по 1-й ступени.

Поскольку константы диссоциации основания значительно различаются, гидролиз протекает преимущественно по 1-й ступени, при разбавлении раствора, нагревании его или введении ионов OH^- , связывающих ионы H^+ в слабо диссоциирующий электролит, он будет протекать по 2-й ступени.

При гидролизе хлорида алюминия возможны три ступени:



Реально при обычных условиях гидролиз протекает по 1-й ступени и частично по 2-й, и он практически не идет по 3-й ступени. При очень малой концентрации соли алюминия в воде возможно образование геля $\text{Al}(\text{OH})_3$, который имеет сильно развитую поверхность и высокие адсорбционные свойства, что используется на стадии предварительной очистки сточных вод.

Гидролизу по аниону подвергаются соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами, например KCN , CH_3COONa , Na_2S , K_2CO_3 , Cs_3PO_4 и др. В результате гидролиза образуется слабая кислота, вследствие чего в растворе появляется избыток OH^- ($\text{pH} > 7$).

Гидролиз солей, образованных однозарядными катионами и анионами, протекает в одну стадию. В результате образования слабой кислоты и избытка ионов OH^- раствор приобретает щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$):



Константа гидролиза имеет вид:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}. \quad (18.7)$$

Проведя аналогичные преобразования с константами, запишем:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{HCN}}} \quad (18.8)$$

или в общем виде:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_a}, \quad (18.9)$$

где K_a — константа диссоциации слабой кислоты.

Гидролиз солей, образованных многозарядными анионами, протекает через стадии образования кислых солей, отвечающих ступенчатой диссоциации кислот.

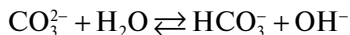
В качестве примера рассмотрим гидролиз карбоната калия K_2CO_3 , образованного сильным основанием KOH и слабой, существующей только в растворе, угольной кислотой H_2CO_3 , диссоциирующей ступенчато:

1-я ступень диссоциации: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$, $K_{a_1} = 4,45 \cdot 10^{-7}$;

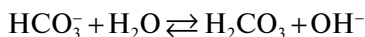
2-я ступень диссоциации: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$, $K_{a_2} = 4,69 \cdot 10^{-11}$.

Гидролиз K_2CO_3 протекает также ступенчато через стадию образования *кислой соли* $KHCO_3$:

1-я ступень гидролиза: $K_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons KHCO_3 + KOH$



2-я ступень гидролиза: $KHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + KOH$



Константу гидролиза соли по 1-й ступени рассчитывают по уравнению

$$K_{\text{гидр1}} = \frac{K_w}{K_{a_2}}; \quad (18.10)$$

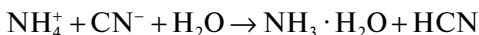
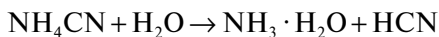
по 2-й ступени — по уравнению

$$K_{\text{гидр2}} = \frac{K_w}{K_{a_1}}, \quad (18.11)$$

которые выводят аналогичным способом и в которых K_{a_1} и K_{a_2} — константы диссоциации слабых кислот по соответствующим ступеням.

Гидролизу по катиону и аниону подвергаются соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами, например NH_4CN , $(NH_4)_2S$, Al_2S_3 , $(CH_3COO)_3Fe$ и др.

В результате гидролиза какой-либо из таких солей образуются слабые основания и кислоты, например:



Константа гидролиза зависит от константы диссоциации как слабого основания $NH_3 \cdot H_2O$ (K_b), так и слабой кислоты HCN (K_a):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_b K_a}. \quad (18.12)$$

Раствор соли может иметь реакцию кислотную, если $K_a > K_b$, основную, если $K_a < K_b$, или нейтральную, если $K_a \cong K_b$.

Как видно по значениям констант диссоциации в данном примере, $K_{NH_3 \cdot OH} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ и $K_{HCN} = 4,9 \cdot 10^{-10}$, среда будет слабощелочной.

Под *степенью гидролиза* h понимают отношение количества частиц, подвергшихся превращению, к их общему количеству, ко-

торое можно выразить через отношение концентрации соли, подвергшейся гидролизу, к общей концентрации соли в растворе:

$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_{\text{общ}}}. \quad (18.13)$$

Связь константы гидролиза, степени гидролиза и концентрации соли выражают уравнением, по форме напоминающим закон разбавления Оствальда:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{h^2 C}{1 - h}. \quad (18.14)$$

Если константа гидролиза $K_{\text{гидр}} < 10^{-4}$, то уравнение (18.14) можно упростить:

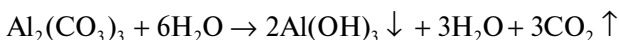
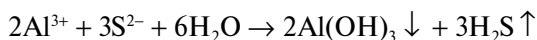
$$K_{\text{гидр}} \approx h^2 C. \quad (18.15)$$

Решая уравнение (18.15) относительно h , получаем:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{соли}}}}. \quad (18.16)$$

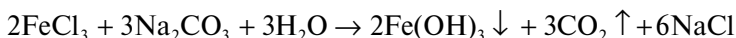
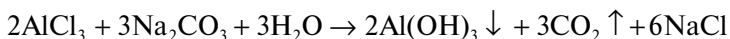
Гидролиз солей — сложный процесс, который, как правило, не сводится к одному типу реакций, а сопровождается разнообразными побочными процессами.

Если в растворе находится несколько солей, одна из которых подвергается гидролизу по катиону (например, соли Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}), другая — по аниону (например, соли, содержащие ионы CO_3^{2-} , S^{2-}), то происходит взаимное усиление гидролиза и процесс идет до полного разложения солей. Гидролиз усиливается, если его продукты выводятся из сферы реакции в виде осадка или газа, и процесс будет протекать до конца:

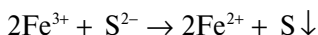


Такие соли нельзя получить путем обменных реакций в водных растворах, поскольку они полностью гидролизуются, а только

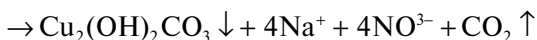
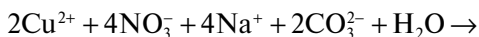
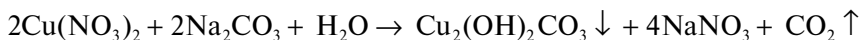
сплавлением соответствующих реагентов. Поэтому при взаимодействии солей алюминия (III), хрома (III), железа (III) с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов в осадок выпадают не малорастворимые сульфиды или карбонаты этих катионов, а их гидроксиды:



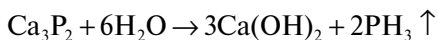
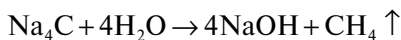
При взаимодействии водных растворов солей железа (III) с сульфидами щелочных металлов протекает окислительно-восстановительная реакция:



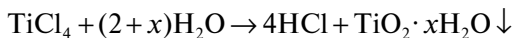
При взаимодействии солей меди (II) с растворами карбонатов натрия или калия образуются основные карбонаты, которые менее растворимы, чем гидроксиды:



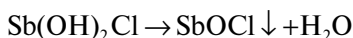
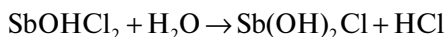
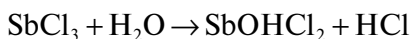
Гидролиз солеобразных бинарных соединений, таких как карбиды, нитриды, фосфиды щелочных и щелочноземельных элементов, протекает необратимо с образованием летучих веществ, например:



Ковалентные галогениды и нитриды d- и p-металлов при гидролизе образуют галогеноводородные кислоты и оксиды или гидроксокомплексы, например:



Гидролиз хлорида сурьмы (III) протекает в несколько стадий и заканчивается образованием малорастворимого соединения — хлорида оксосурьмы (III):



Возможность и полнота протекания гидролиза соли зависят:

- от силы электролита — чем слабее кислота или основание, образующиеся при гидролизе соли, тем сильнее эта соль подвергается гидролизу;
- разбавления раствора, при котором уменьшается концентрация соли и гидролиз усиливается;
- температуры, при повышении которой гидролиз соли усиливается, так как для многих солей гидролиз является эндотермическим процессом;
- подкисления или подщелачивания раствора соли, поскольку процесс обратим;
- введения в раствор соли третьих веществ.

Гидролиз имеет большое значение в природе и технике. Благодаря взаимодействию солей природная вода имеет слабощелочную реакцию ($\text{pH} \approx 8$), что способствует интенсивному протеканию фотосинтеза в морских растениях и быстрому развитию морских животных. Явления гидролиза сопровождают нас в повседневной жизни — при стирке белья, мытье посуды, умывании мылом. Процессы пищеварения, в частности расщепление жиров, соответствуют механизму реакции гидролиза.

Гидролиз используется при крашении тканей, для создания водоотталкивающих материалов, при очистке природной воды. Посредством гидролиза в промышленности из непищевого сырья (древесины, хлопковой шелухи и др.) получают ряд ценных продуктов: глюкозу, этиловый спирт, белковые дрожжи.

Следует отметить и отрицательную роль гидролиза, например, при переработке нефти. Как известно, в нефти имеются примеси воды и многих солей, особенно хлоридов кальция и магния. При

нагревании нефти образующиеся в результате гидролиза продукты, в частности хлороводород, разрушают оборудование, что приводит к увеличению стоимости нефтепродуктов.

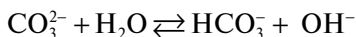
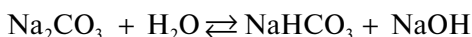
Пример 18.1. Вычислите константы и степени гидролиза карбоната натрия по 1-й и 2-й ступеням в 0,1М водном растворе. Определите, по какой ступени преимущественно протекает гидролиз Na_2CO_3 .

Константы диссоциации угольной кислоты:

по 1-й ступени $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, $K_{a_1} = 4,27 \cdot 10^{-7}$;

по 2-й ступени $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $K_{a_2} = 4,68 \cdot 10^{-11}$.

Решение: Запишем уравнение гидролиза Na_2CO_3 по 1-й ступени в молекулярной и молекулярно-ионной формах:



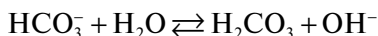
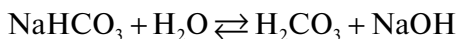
Константу гидролиза $K_{\text{гидр}_1}$ по 1-й ступени вычисляем согласно уравнению (18.10):

$$K_{\text{гидр}_1} = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,68 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}.$$

Степень гидролиза по 1-й ступени определяем из уравнения (18.15):

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}_1}}{C}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 4,58 \cdot 10^{-2} = 4,58 \, \%.$$

Запишем уравнение гидролиза Na_2CO_3 по 2-й ступени в молекулярной и молекулярно-ионной формах:



Константу гидролиза $K_{\text{гидр}_2}$ по 2-й ступени вычисляем по уравнению (18.11):

$$K_{\text{гидр}_2} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,27 \cdot 10^{-7}} = 2,34 \cdot 10^{-8}.$$

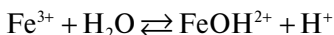
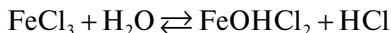
Степень гидролиза по 2-й ступени:

$$h_2 = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}_2}}{C}} = \sqrt{\frac{2,34 \cdot 10^{-8}}{0,1}} = 4,84 \cdot 10^{-4} \equiv 0,048 \%$$

Сравнивая константы и степени гидролиза, приходим к выводу о том, что гидролиз Na_2CO_3 протекает преимущественно по 1-й ступени.

Пример 18.2. Объясните, как изменится степень гидролиза хлорида железа (III) при добавлении к раствору: а) раствора гидроксида натрия; б) раствора соляной кислоты; в) раствора хлорида цинка; г) раствора карбоната натрия; д) воды.

Решение. Запишем уравнения реакции гидролиза FeCl_3 по 1-й ступени:

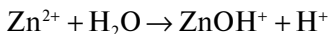
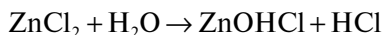


В результате гидролиза раствор приобретает кислотную реакцию ($\text{pH} < 7$):

а) добавление NaOH приведет к смещению равновесия реакции гидролиза вправо, так как ионы OH^- , образующиеся при диссоциации гидроксида натрия, связывают ионы H^+ , образующиеся в результате гидролиза соли, в молекулы слабого электролита — воды, что *приведет к увеличению степени гидролиза FeCl_3* ;

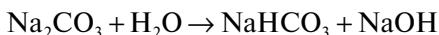
б) добавление HCl приведет к смещению равновесия реакции гидролиза соли влево вследствие увеличения концентрации ионов H^+ в растворе в результате диссоциации кислоты, что *приведет к уменьшению степени гидролиза FeCl_3* ;

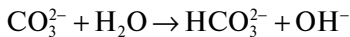
в) добавление ZnCl_2 увеличит кислотность среды в результате гидролиза ZnCl_2 :



что приведет к смещению равновесия гидролиза FeCl_3 влево и тем самым — к *уменьшению степени гидролиза соли*;

г) добавление Na_2CO_3 *приведет к усилению гидролиза FeCl_3* , так как ионы OH^- , образующиеся в результате гидролиза карбоната натрия





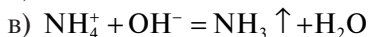
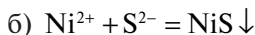
связывают ионы H^+ , образующиеся при гидролизе FeCl_3 , в молекулы воды;

д) добавление H_2O усилит гидролиз FeCl_3 , так как концентрация соли уменьшится и степень гидролиза увеличится.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Какие из реакций идут практически до конца: а) соляная кислота + нитрат серебра; б) серная кислота + хлорид натрия; в) сульфат натрия + гидроксид бария; г) азотная кислота + гидроксид калия; д) хлорид калия + азотная кислота? Напишите уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной форме.

2. Составьте в молекулярной форме уравнения реакций, которые выражаются следующими молекулярно-ионными уравнениями:



3. Определите состав осадка, образованного при взаимодействии 3 моль CuCl_2 и 3 моль NaOH . Чему равна масса осадка?

4. Укажите, в какой цвет будет окрашен лакмус в водных растворах следующих солей: а) NH_4Cl ; б) K_2CO_3 ; в) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Составьте полные молекулярные и сокращенные молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей. Добавлением каких веществ можно замедлить гидролиз данных солей? Дайте обоснованный ответ.

5. Какая из солей железа — FeCl_2 или FeCl_3 — в большей степени подвергается гидролизу и почему? Приведите возможные уравнения реакций. Ответ подтвердите расчетом константы гидролиза каждой соли:

$$K_{b_2[\text{Fe}(\text{OH})_2]} = 1,3 \cdot 10^{-4}; \quad K_{b_2[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = 1,8 \cdot 10^{-11}.$$

6. При приготовлении растворов хлоридов железа (см. задание 5) в воду добавляют соляную кислоту. Для чего это делают? Дайте обоснованный ответ. Какие области применения этих солей вам известны?

7. Напишите уравнение гидролиза нитрата цинка по 1-й ступени в молекулярной и сокращенной молекулярно-ионной форме. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,1M

раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Константы диссоциации гидроксида цинка: по 1-й ступени $K_{b_1} = 5 \cdot 10^{-5}$, по 2-й ступени $K_{b_2} = 1,5 \cdot 10^{-9}$.

8. Объясните, почему нельзя получить сульфиды железа (III) и хрома (III) по реакции обмена в водном растворе. Предложите способ получения этих солей, укажите условия проведения процесса.

9. Для очистки воды от солей угольной кислоты в целях приготовления аптечных растворов используют сульфат алюминия. Определите, какой объем CO_2 попадает в газоуловители после этой очистки, если в осадок выпадает до 39 кг гидроксида алюминия, который образуется в результате гидролиза карбоната алюминия.

10. При проведении рентгеноскопии желудка пациента просят выпить 30%-ную (мас.) суспензию сульфата бария. Установите, можно ли принимать препарат, приготовленный из 200 г 49%-ного (мас.) раствора H_2SO_4 и 210 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$, если учесть, что препарат не должен содержать H_2SO_4 . Какая реакция при этом протекает? Рассчитайте массу смеси, которую можно получить из указанного количества реагентов.

МОДУЛЬ 5

ОКИСЛИТЕЛЬНО - ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Глава 19. ОКИСЛИТЕЛЬНО - ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

19.1. Общие понятия

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называются реакции, в которых электроны частично или полностью переходят от восстановителя к окислителю, в результате чего изменяются степени окисления веществ.

Степень окисления — условный заряд атома в молекуле, которая предположительно состоит из ионов. Ее рассчитывают исходя из условия электронейтральности простых веществ и молекул. Атому кислорода приписывается степень окисления (-2) , за исключением пероксосоединений, например H_2O_2 , в которых атому кислорода приписывается степень окисления (-1) ; атому водорода приписывается степень окисления $(+1)$, за исключением гидридов металлов, например NaH , в которых атом водорода имеет степень окисления (-1) .

Пример расчета степени окисления.

Определим степень окисления атомов марганца в перманганате калия KMnO_4 (а) и хрома в дихромат-ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (б):

а) $\sum q_i = q_{\text{K}} + q_{\text{Mn}} + 4q_{\text{O}} = 0$; $q_{\text{Mn}} = -q_{\text{K}} - 4q_{\text{O}} = -(+1) - 4 \cdot (-2) = +7$;

б) $\sum q_i = 2q_{\text{Cr}} + 7q_{\text{O}} = -2$; $2q_{\text{Cr}} = -2 - 7q_{\text{O}} = -2 - 7 \cdot (-2) = 12$, $q_{\text{Cr}} = +6$.

Окислительно-восстановительные реакции весьма многообразны, они распространены как в природе, так и в технических процессах. Прежде всего, это основные процессы жизнедеятельности живых организмов — дыхание и обмен веществ, фотосинтез, а также процессы горения и коррозии, основные технологические

процессы черной и цветной металлургии, химического и электрохимического производства и многие другие.

Окислением называют процесс отдачи электрона атомом или ионом. Вещества, отдающие электроны, являются *восстановителями*; их положительная степень окисления возрастает.

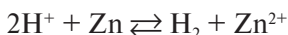
Восстановлением называется процесс принятия электронов. Вещества, принимающие электроны, являются *окислителями*; их положительная степень окисления снижается.

Процессы окисления и восстановления являются *сопряженными* (протекают одновременно):



где Ox — окисленная форма вещества; Red — восстановленная форма вещества.

Например, в реакции



ион H^+ относится к окисленной, H_2 — к восстановленной формам вещества водорода; Zn и Zn^{2+} — соответственно к восстановленной и окисленной формам вещества цинка.

Галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), кислород, озон, атомы металлов с высокими степенями окисления (Au^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{3+} и др.), оксоанионы, в которых центральный атом имеет высокую степень окисления [$(\text{MnO}_4)^-$, $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^-$], азотная кислота HNO_3 , концентрированная серная кислота H_2SO_4 и др. — типичные окислители.

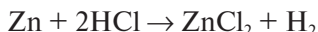
Все металлы, многие неметаллы в свободном состоянии (H_2 , B , Si и др.), вещества, водные растворы которых, содержат ионы с низкими степенями окисления (HI , H_2S , NH_3 и др.) — типичные восстановители.

Некоторые вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления (H_2SO_3 , HNO_2 , SnCl_2 и др.), в зависимости от условий проведения реакции могут быть и окислителями, и восстановителями.

19.2. Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают следующие четыре *типа ОВР*:

межмолекулярные, в которых окислитель и восстановитель — разные вещества:



внутримолекулярные, если окислитель и восстановитель — разные элементы, входящие в состав одного и того же вещества:



реакции диспропорционирования (дисмутации), если окислитель и восстановитель — один и тот же элемент, степень окисления которого в ходе реакции снижается и повышается:



реакции контрпропорционирования (репропорционирования или конмутации), когда окислитель и восстановитель — один и тот же элемент с разными степенями окисления, в ходе реакции образуется соединение этого же элемента с промежуточной степенью окисления:



Рассмотрим основные методы подбора коэффициентов в ОВР.

19.3. Составление уравнений окислительно - восстановительных реакций

Коэффициенты в уравнениях ОВР могут быть найдены различными методами. Наиболее часто используют методы электронного и электронно-ионного баланса (или метод полуреакций) и др.

Метод электронного баланса применим для расчета коэффициентов в уравнениях ОВР, протекающих между газами, твердыми веществами, в растворах неэлектролитов, в расплавах, а также в случаях, когда одновременно в одном и том же веществе содержатся два и более окислителя или восстановителя.

Рассмотрим пример подбора коэффициентов методом электронного баланса для реакции



Запишем электронные уравнения, отражающие изменение степеней окисления атомов элементов:



$\overline{2\text{N}^{3-} + 2\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{Cr}^{3+}}$ — суммарное ионно-молекулярное уравнение.

Согласно закону сохранения массы, количество одинаковых атомов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым.

Коэффициент для H_2O находим, уравнивая количество атомов водорода и кислорода в левой и правой частях уравнения.

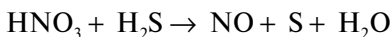
Электронные схемы, используемые в методе электронного баланса, не дают представлений о реально существующих частицах. Реакция разложения дихромата аммония протекает при нагревании, вещества находятся в различных состояниях: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и Cr_2O_3 — твердые вещества, N_2 — газ, вода находится в парообразном состоянии, поэтому для подобной реакции метод электронного баланса вполне применим.

Метод электронно-ионного баланса, или метод полуреакций, применим только к ОВР, протекающим в водных растворах, поскольку учитывает реальное состояние частиц в растворах.

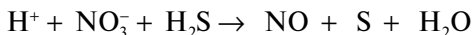
В уравнении ОВР сильные электролиты записываются в виде ионов, слабые электролиты или нерастворимые вещества (твердые и газообразные) — в молекулярной форме.

Для уравнивания количества атомов водорода и кислорода в отдельной полуреакции, в зависимости от характера среды, включают пары: для кислотной среды — H^+ и H_2O , для щелочной — OH^- и H_2O , для нейтральной — молекулы H_2O .

Метод электронно-ионного баланса рассмотрим на примере уравнения химической реакции



Запишем схему уравнения реакции в ионно-молекулярной форме, учитывая, что HNO_3 — сильный электролит, H_2S — слабый электролит, NO — газ, S — твердое вещество, H_2O — слабый электролит:



Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, соблюдая закон сохранения массы (количество одинаковых атомов слева и справа должно быть равным) и закон сохранения заряда (сумма зарядов слева и справа должна быть одинакова), в такой последовательности:

1) уравниваем количество атомов, изменяющих свою степень окисления, в левой и правой части полуреакции;

2) уравниваем количество атомов водорода и кислорода путем добавления молекул H_2O или ионов H^+ в ту часть полуреакции, где их не хватает;

3) уравниваем алгебраические суммы зарядов в левой и правой частях полуреакции, добавляя в левую часть или вычитая из левой части необходимое количество электронов;

4) составив уравнения двух полуреакций, находим коэффициенты, на которые нужно умножить количество частиц обеих полуреакций;

5) суммируем уравнения обеих полуреакций;

6) записываем суммарное уравнение реакции в ионно-молекулярной и молекулярной форме, т. е.

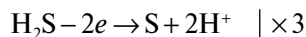
полуреакция восстановления $\text{NO}_3^- + 3e + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \quad | \times 2$

окислителя

$$\Sigma q_e (\text{слева}) = (-1) + 3 \cdot (-1) + (+4) = 0;$$

$$\Sigma q_e (\text{справа}) = (0) + 2 \cdot (0) = 0;$$

полуреакция окисления

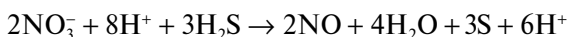


восстановителя

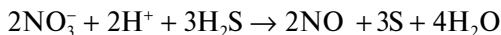
$$\Sigma q_e (\text{слева}) = (0) - 2 \cdot (-1) = +2;$$

$$\Sigma q_e (\text{справа}) = (0) + 2 = +2.$$

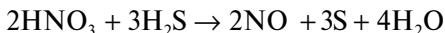
Суммируем уравнения полуреакций с учетом коэффициентов:



Сокращаем избыточное количество ионов водорода в левой части уравнения и записываем уравнение в ионно-молекулярной форме:



и в молекулярной форме:



Следует отметить, что направление и полноту протекания ОВР в водных растворах определяют с помощью значений окислительно-восстановительных потенциалов (см. разд. 19.7), для других реакций можно пользоваться термодинамическими данными систем.

19.4. Электрохимические процессы

Электрохимическими процессами называют процессы взаимного превращения химической и электрохимической форм энергии.

Различают два типа электрохимических процессов:

самопроизвольно протекающие процессы превращения химической энергии ОВР в электрическую, осуществляемые в специальных устройствах — гальванических элементах;

процессы превращения электрической энергии в химическую, для которых требуются затраты энергии, осуществляются в электролизерах; они не могут протекать самопроизвольно.

Электрохимические процессы протекают на электродах.

Электродом называется проводник первого рода (металл или полупроводник, обладающие электронным типом проводимости), погруженный в раствор или расплав электролита (проводника второго рода, обладающего ионным типом проводимости).

К общим закономерностям электрохимических процессов относятся возникновение двойного электрического слоя на границе металл — электролит, законы Фарадея, термодинамические и кинетические особенности.

При погружении металла в электролит (воду или водный раствор его соли) в результате межмолекулярного взаимодействия (ион-дипольного или ион-ионного) происходят переход ионов металла из кристаллической решетки в раствор и обратный процесс адсорбции ионов на поверхности металла:



т. е. возникает *двойной электрический слой* на границе металл — электролит.

И в том и в другом случае на металле создается либо избыток, либо недостаток электронов. На границе раздела фаз металл — электролит образуются два противоположно заряженных слоя: один на самом металле, другой в электролите в непосредственной близости от поверхности металла. Их общее название — *двойной электрический слой* (ДЭС) (рис. 19.1). В результате между металлом и раствором возникает разность потенциалов, или скачок потенциала, ϕ . В отсутствие теплового движения частиц строение двойного электрического слоя подобно строению плоского конденсатора, при

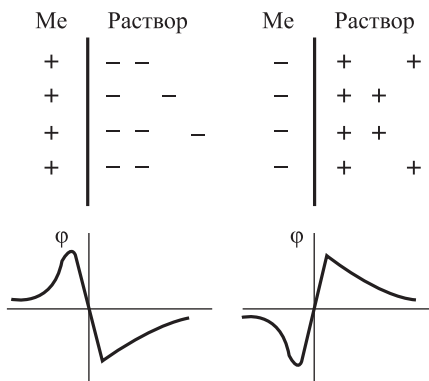


Рис. 19.1. Двойной электрический слой на границе раздела металл — раствор

наличии теплового движения он приобретает диффузное (размытое) строение.

Толщина ДЭС — порядка нескольких атомных размеров. Измерить толщину ДЭС и значение потенциала не представляется возможным.

По мере перехода ионов в электролит возрастает значение потенциала, скорость прямой реакции уменьшается, а обратной — увеличивается.

При равенстве скоростей прямого и обратного процессов, протекающих в пределах ДЭС на границе металл — электролит, устанавливается равновесие, характеризующееся *равновесным электродным потенциалом* ϕ . Значение и знак электродного потенциала зависят от природы металла и электролита, концентрации раствора, температуры и др.

Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому используют *электрод сравнения*, относительно которого определяют потенциалы электродов.

19.5. Стандартный водородный электрод

Для водных растворов в качестве электрода сравнения используют *стандартный водородный электрод* (рис. 19.2), который состоит из платинированной платины (платины, покрытой тонким слоем мелкодисперсной платины), погруженной в раствор H_2SO_4 с относительной активностью ионов H^+ , равной единице.

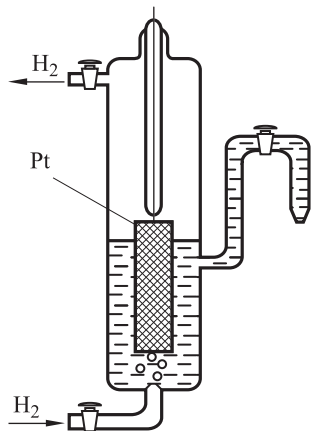


Рис. 19.2. Устройство водородного электрода

Платина контактирует с газообразным H_2 , адсорбирующимся на ней. Давление водорода поддерживается равным стандартному — 101,3 кПа, электрод термостатирован при температуре 298 К.

На водородном электроде протекает обратимый процесс — окисление H_2 и восстановление ионов H^+ : $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$.

Абсолютное значение потенциала водородного электрода неизвестно, условно потенциал стандартного водородного электрода принимают равным нулю: $\phi_{298(2\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0,0 \text{ В}$.

Потенциалы металлов, измеренные относительно стандартного водородного электрода, могут иметь и положительные, и отрицательные значения (табл. 19.1). Принято записывать электродные процессы как процессы восстановления, значение и знак потенциала не зависят от направления процесса.

Таблица 19.1

Электродные потенциалы металлов в различных электролитах

Металл	Электродный процесс	Стандартный потенциал ϕ^0 , В		Электродный потенциал ϕ , В		
		в водном растворе	в расплаве	HCl, 0,1н	NH ₄ Cl, 0,1н	NaCl, $\omega = 3\%$
Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	−3,045	−0,28	—	—	—
K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	−2,924	−0,15	—	—	—
Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	−2,714	0,000	—	—	—
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	−2,363	+0,66	—	—	—
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	−1,662	+1,36	−0,50	−1,38	−0,63
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	−1,180	+1,33	—	—	—
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	−0,763	+1,62	−0,76	−1,31	−0,83
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	−0,440	—	−0,32	−0,10	−0,50
H	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000	—	—	—	—
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337	+2,28	+0,15	+0,03	+0,05
Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799	—	—	—	—
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498	—	—	—	—

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены стандартные электродные потенциалы для водного раствора и расплава.

Стандартным электродным потенциалом называется потенциал электрода, погруженного в раствор, содержащий одноименный ион с относительной активностью, равной единице, и измеренный относительно стандартного водородного электрода.

Для расплавов солей в качестве стандартного потенциала принимается натриевый электрод, погруженный в расплав соли натрия.

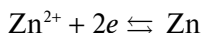
19.6. Типы электродов

Различают *обратимые электроды*, на которых в прямом и обратном направлении протекает одна и та же реакция, и *необратимые электроды*, на которых в прямом и обратном направлении протекают разные реакции.

Обратимые электроды подразделяют на электроды первого, второго рода, газовые, редокс-электроды и некоторые другие (табл. 19.2).

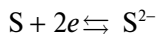
Электроды первого рода, обратимые относительно катиона, представляют собой металл (восстановленная форма вещества), погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла (окисленная форма вещества).

Примерами таких электродов являются цинк, помещенный в раствор соли цинка, или медь, погруженная в раствор своей соли, на которых протекают обратимые полуреакции восстановления:



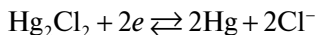
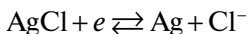
Схематически электроды записывают так: $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$; $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

Электроды второго рода, обратимые относительно аниона, представляют собой металлоид, погруженный в раствор, содержащий анионы этого же металлоида. Например, на электроде $\text{S} | \text{S}^{2-}$ протекает обратимая полуреакция восстановления:



Электродные потенциалы электродов первого рода зависят от активности катионов металла или анионов металлоида.

Электроды второго рода представляют собой металл, покрытый слоем его труднорастворимого соединения, погруженный в раствор, содержащий такой же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла, например, хлорсеребряный электрод $\text{Cl}^- | \text{AgCl}$, Ag или каломельный электрод $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, Hg . На этих электродах протекают обратимые полуреакции восстановления:



Электродные потенциалы электродов второго рода зависят от активности анионов в растворе; в случае хлорсеребряного и каломельного электродов используют растворы KCl разных концентраций: 0,1М; 1,0М и насыщенный; потенциалы электродов различны.

Таблица 19.2

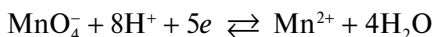
Типы электродов

Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В
Электроды первого рода, обратимые относительно иона		
<i>Обратимые относительно катиона</i>		
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,370
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
<i>Обратимые относительно аниона</i>		
$\text{Br}_{2(\text{ж})} \text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{S} \text{S}^{2-}$	$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,444
$\text{I}_{2(\text{т})} \text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,536
Электроды второго рода		
$\text{Cl}^- \text{AgCl} \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{OH}^- \text{Mg}(\text{OH})_2 \text{Mg}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,689
$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{SO}_4^{2-} \text{PbSO}_4 \text{Pb}$	$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
Окислительно-восстановительные электроды, или редокс-электроды		
$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,531
$\text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{O} \text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,588
$\text{MnO}_4^-, \text{OH}^- \text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54
$\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,151
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,409
Газовые электроды		
$\text{Cl}_{2(\text{г})} \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,360
$2\text{H}^+ \text{H}_{2(\text{г})}$	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{O}_{2(\text{г})} \text{OH}^-$	$0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+0,401

Электроды второго рода отличаются устойчивостью и хорошей воспроизводимостью значений потенциалов и часто используются в качестве вспомогательных электродов сравнения вместо водородного электрода.

Окислительно-восстановительный электрод, или *редокс-электрод*, представляет собой инертный проводник первого рода (платина или графит), погруженный в электролит, содержащий ионы какого-либо соединения в окисленной и восстановленной формах.

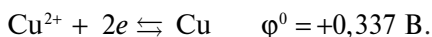
Инертный электрод (платина, графит) в процессе не участвует, на нем протекает электродная реакция $Ox + Ze \rightleftharpoons Red$, например:



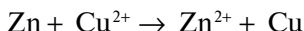
Электродные потенциалы этих электродов зависят от активностей окисленной и восстановленной форм и активности ионов H^+ в растворе. Редокс-электроды используются в качестве индикаторных при измерении pH растворов.

Газовые электроды также относятся к окислительно-восстановительным электродам, в которых металлический проводник (платинированная платина) находится в контакте с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Газовые электроды могут быть обратимыми относительно катиона (например, водородный) или аниона (например, кислородный). Их электродные потенциалы зависят от активности ионов и парциального давления газов.

Если соединить два электрода, имеющие различные потенциалы (например, цинковый и медный), проводником первого рода, то на цинковом электроде (см. табл. 19.2), имеющем более низкий потенциал, пойдет процесс окисления цинка, а на медном — восстановление ионов меди:



Во внешней цепи (медной проволоке, соединяющей металлы) возникнет направленный перенос электронов (электрический ток) от цинкового электрода к медному в результате самопроизвольного протекания ОВР:



Если на одном электроде происходит процесс окисления, а на другом — процесс восстановления этого же или другого вещества, то проводимая таким способом ОВР образует *электрохимическую цепь*.

Устройства, в которых в результате протекания ОВР химическая энергия превращается в электрическую, называют *гальваническими элементами*, или *химическими источниками тока*.

19.7. Гальванический элемент. Электродвижущая сила элемента

Впервые химический источник тока на основе реакции цинка с водным раствором медного купороса был создан Д.Ф. Даниэлем и Б.С. Якоби в середине XIX в. Элемент Даниэля — Якоби состоит из цинкового и медного электродов, погруженных в растворы соответственно сульфатов цинка и меди.

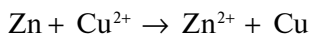
Цинковый электрод, на котором протекает процесс окисления, называется *анодом*, на нем образуется избыток электронов; относительно электролита электрод заряжен *отрицательно*:



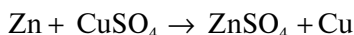
Медный электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется *катодом*, на нем образуется избыток катионов меди; относительно электролита электрод заряжен *положительно*:



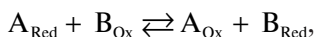
Суммарная ОВР в гальваническом элементе, в результате которой возникает электрический ток, называется *токообразующей*:



или в молекулярном виде:



Токообразующую реакцию можно записать в общем виде:



где индексы Red и Ox относятся к восстановленной (Red) и окисленной (Ox) формам веществ А и В.

При соединении электродов внешним проводником во внешней цепи протекает электрический ток, направление которого противоположно (от положительного электрода к отрицательному) движению электронов.

На рис. 19.3 представлена схема элемента Даниэля — Якоби, электролиты в котором разделены полупроницаемой мембраной; на рис. 19.4 — тот же элемент с солевым «мостиком».

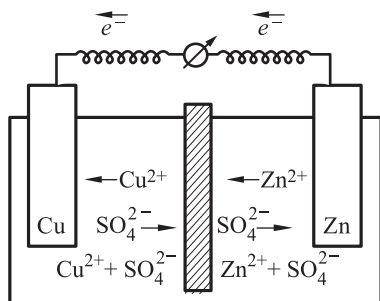


Рис. 19.3. Схема элемента Даниэля — Якоби, в котором электролиты разделены полупроницаемой мембраной

При схематической записи гальванического элемента отображают только внутреннюю цепь, границу раздела между каждым электродом и электролитом обозначают одной вертикальной чертой, границу раздела между электролитами — двумя чертами, если электролиты разделяет полупроницаемая мембрана. Если электролиты сообщаются через солевой «мостик», границу раздела между ними обозначают пунктирной линией.

Солевой «мостик», обычно используемый в лабораторных исследованиях, представляет собой изогнутую стеклянную трубку, заполненную электролитом, катионы и анионы которого имеют близкие значения подвижности (KCl , KNO_3). Обычно слева записывают отрицательный электрод, справа — положительный.

Схема элемента Даниэля — Якоби с мембраной записывается в виде:

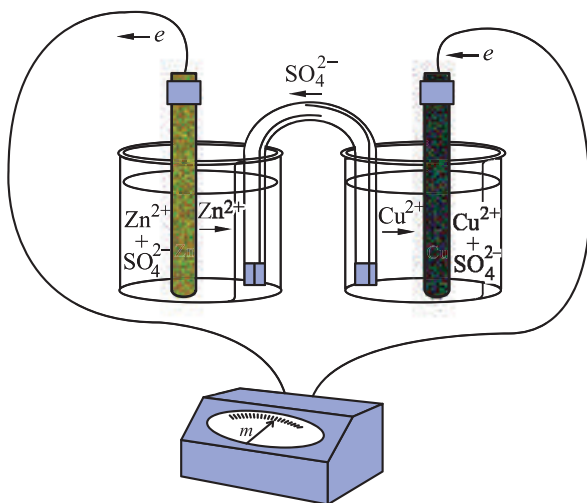
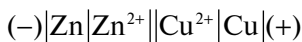
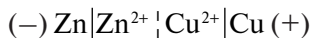
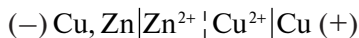


Рис. 19.4. Элемент Даниэля — Якоби с солевым «мостиком»

с солевым «мостиком»:



В схеме гальванического элемента часто указывают одинаковые металлы на концах, что означает компенсацию разности потенциалов, возникающей на границе раздела металлов:



Наибольшая разность потенциалов электродов в гальваническом элементе, определяемая при обратимых условиях его работы, называется **электродвижущей силой элемента** (ЭДС) и обозначается E .

ЭДС равна сумме скачков потенциалов, возникающих на межфазных границах:

$$E = \varphi_{\text{конт}} + \varphi_{-} + \varphi_{\text{диф}} + \varphi_{+},$$

где $\varphi_{\text{конт}}$ — контактная разность потенциалов, возникающая на границе раздела металлов; φ_{-} и φ_{+} — потенциалы, возникающие на границе металл — электролит (потенциалы анода и катода); $\varphi_{\text{диф}}$ — диффузионный потенциал, возникающий на границе двух электролитов, различающихся по составу или концентрации.

Для измерения равновесной величины ЭДС гальванического элемента необходимо, чтобы процесс измерения совершался бесконечно медленно, т. е. чтобы элемент работал при бесконечно малой силе тока. Это условие соблюдается при *компенсационном методе* измерения, который основан на том, что элемент включается последовательно при внешней разности потенциалов, подбираемой таким образом, чтобы ток в цепи отсутствовал, тогда внешняя разность потенциалов будет равна ЭДС элемента (рис. 19.5).

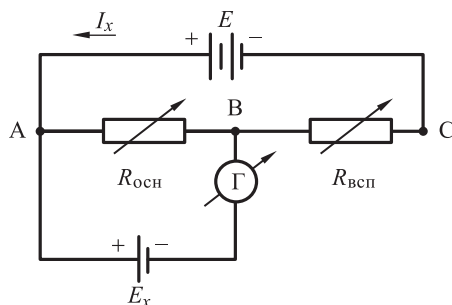


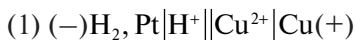
Рис. 19.5. Компенсационный метод измерения электродвижущей силы элемента

Вспомогательная батарея с известной ЭДС E замыкается на цепь сопротивлений $R_{\text{очн}}$ и $R_{\text{всп}}$ в точках А и С. Исследуемый элемент с неизвестной ЭДС E_x подключается через гальванометр Г в цепь сопротивлений в точках А и В. Изменяя потенциал точки В, добиваются нулевого показания гальванометра Г, что определяет равенство ЭДС E_x внешней разности потенциалов между точками А и В.

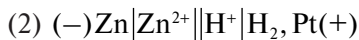
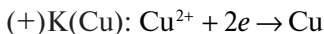
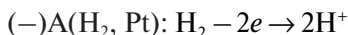
Определяемая ЭДС будет пропорциональна отношению сопротивлений:

$$E_x = E \frac{AB}{AC}.$$

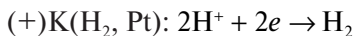
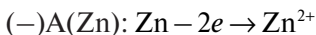
Компенсационным методом измеряют стандартные потенциалы электродов относительно стандартного водородного электрода, составляя соответствующие электрохимические цепи, например:



$$\tilde{a}(H^+) = 1,0; \tilde{a}(Cu^{2+}) = 1,0$$

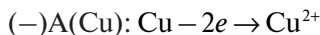
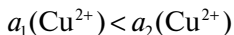
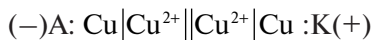


$$\tilde{a}(Zn^{2+}) = 1,0; \tilde{a}(H^+) = 1,0$$



Приведенные схемы относятся к типу *химических цепей*, потенциалопределяющие реакции на электродах которых различны. Химические цепи реализуются в различных источниках тока, к которым относятся гальванические элементы (первичные источники тока) и аккумуляторы (вторичные источники тока).

Концентрационные электрохимические цепи состоят из электродов с одинаковыми потенциалопределяющими реакциями, которые отличаются друг от друга активностями электролитов, например:



Электродвижущая сила концентрационных цепей позволяет определить некоторые физико-химические свойства электролитов, такие, как активность и коэффициент активности, растворимость труднорастворимых соединений и др.

Электродвижущая сила является количественной характеристикой эффективности работы гальванического элемента, в котором на каждом электроде растворяется или выделяется некоторое количество вещества.

19.8. Уравнение Нернста для электродвижущей силы и электродного потенциала

Согласно второму закону термодинамики, для равновесного обратимо протекающего процесса при постоянных значениях температуры и давления *уменьшение энергии Гиббса $\Delta_r G_T$ равно максимальной полезной работе $W_{\text{макс}}$* , которая определяется количеством электрической энергии ZFE , получаемой в гальваническом элементе:

$$-\Delta_r G_T = W_{\text{макс}} = ZFE, \quad (19.1)$$

где Z — количество электрических зарядов (электронов), равноценное количеству превращенного вещества (моль); F — постоянная Фарадея (количество электрической энергии, необходимой для превращения одного эквивалента вещества, Кл/моль); E — ЭДС элемента, положительная величина.

Из уравнения (19.1) получим выражение для ЭДС гальванического элемента:

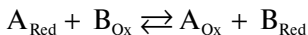
$$E = -\frac{\Delta_r G_T}{ZF}. \quad (19.2)$$

Электродвижущую силу можно рассчитать, используя уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G_T = -RT \ln K_a^0 + RT \ln \Pi, \quad (19.3)$$

где K_a^0 — стандартная термодинамическая константа равновесия ОВР, протекающей в гальваническом элементе, выраженная через активность веществ; Π — отношение произведения значений не-равновесной активности продуктов реакции к произведению значений не-равновесной активности реагентов.

Для реакции в общем виде



уравнение (19.3) запишем следующим образом:

$$\Delta_r G_T = -RT \ln K_a^0 + RT \ln \frac{a_{A_{\text{Ox}}} a_{B_{\text{Red}}}}{a_{A_{\text{Red}}} a_{B_{\text{Ox}}}}. \quad (19.4)$$

Подставив выражение для энергии Гиббса из уравнения (19.4) в уравнение (19.2), получаем

$$E = -\frac{\Delta_r G_T}{ZF} = \frac{RT}{ZF} \ln K_a^0 - RT \ln \frac{a_{A_{\text{Ox}}} a_{B_{\text{Red}}}}{a_{A_{\text{Red}}} a_{B_{\text{Ox}}}}. \quad (19.5)$$

Проведем дальнейшее преобразование уравнения (19.5). При постоянном значении температуры первый член этого уравнения

$\frac{RT}{ZF} \ln K_a^0$ есть величина постоянная, представляющая собой *стан-*

дартную ЭДС гальванического элемента E^0 (значения активности исходных веществ и продуктов реакции равны 1), которая определяется как разность стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E^0 = \frac{RT}{ZF} \ln K_a^0 = \varphi_{\text{Ox}}^0 - \varphi_{\text{Red}}^0. \quad (19.6)$$

Окислитель в гальваническом элементе восстанавливается на катоде (положительном электроде), восстановитель окисляется на аноде (отрицательном электроде), поэтому ЭДС можно представить в виде разности потенциалов катода и анода:

$$E^0 = \varphi_{\text{Ox}}^0 - \varphi_{\text{Red}}^0 = \varphi_{\text{катод}}^0 - \varphi_{\text{анод}}^0 \geq 0.$$

Для гальванического элемента Даниэля — Якоби

$$E^0 = \varphi_{\text{катод}}^0 - \varphi_{\text{анод}}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = (+0,337) - (-0,763) = 1,1 \text{ В}.$$

Записав уравнение (19.5) с учетом уравнения (19.6) в виде

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{A_{\text{Ox}}} a_{B_{\text{Red}}}}{a_{A_{\text{Red}}} a_{B_{\text{Ox}}}}, \quad (19.7)$$

получаем уравнение, которое называется **уравнением Нернста для ЭДС гальванического элемента**. Его можно преобразовать, заменив знак «—» перед вторым членом уравнения на «+», для чего под знаком логарифма следует поменять местами числитель и знаменатель и, разделив катодные и анодные процессы, записать

$$E^0 = (\varphi_{\text{Ox}}^0 - \varphi_{\text{Red}}^0) + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{B}_{\text{Ox}}}}{a_{\text{B}_{\text{Red}}}} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{A}_{\text{Ox}}}}{a_{\text{A}_{\text{Red}}}} =$$

$$= \left[\varphi_{\text{Ox}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{B}_{\text{Ox}}}}{a_{\text{B}_{\text{Red}}}} \right] - \left[\varphi_{\text{Red}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{A}_{\text{Ox}}}}{a_{\text{A}_{\text{Red}}}} \right].$$

Члены уравнения, заключенные в квадратные скобки, представляют собой потенциалы, возникающие на электродах, и называются **уравнениями Нернста для электродного потенциала**:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (19.8)$$

Приняв относительную активность восстановленной формы вещества постоянной величиной, равной единице, заменив R , F их численными значениями, перейдя от натурального логарифма к десятичному, для $T = 298$ К уравнение (19.8) представим в виде

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{8,31 \cdot 298}{Z \cdot 96487} \cdot 2,3 \lg \frac{\tilde{a}_{\text{Ox}}}{1} = \varphi^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \tilde{a}_i$$

или

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \tilde{a}_i, \quad (19.9)$$

где \tilde{a}_i — относительная активность иона.

Уравнение (19.9) используется для расчета электродных потенциалов при $T = 298$ К.

Потенциалы газовых электродов зависят не только от температуры и концентрации ионов в растворе, но и от парциального давления газа.

Для водородного электрода, для которого $\varphi^0 = 0$, уравнение Нернста запишем в виде

$$\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,059 \lg \tilde{a}_{\text{H}^+} - \frac{0,059}{2} \lg \tilde{p}_{\text{H}_2}, \quad (19.10)$$

где \tilde{p}_{H_2} — относительное парциальное давление водорода.

Приняв парциальное давление водорода равным стандартному и заменив активность ионов водорода величиной pH , получаем уравнение для расчета потенциала водородного электрода:

$$\varphi_{2H^+|H_2} = -0,059pH. \quad (19.11)$$

Потенциал кислородного электрода также зависит от pH среды и относительного парциального давления кислорода:

$$\varphi_{O_2, H^+|H_2O} = 1,229 - 0,059pH + \frac{0,059}{4} \lg \tilde{p}_{O_2}. \quad (19.12)$$

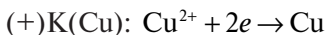
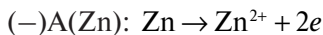
Принимая парциальное давление кислорода равным стандартному давлению, получаем уравнение для расчета потенциала кислородного электрода:

$$\varphi_{O_2, H^+|H_2O} = 1,229 - 0,059pH. \quad (19.13)$$

Пример 19.1. Рассчитайте электродные потенциалы и ЭДС медно-цинкового гальванического элемента, приняв относительные активности ионов:

$$\tilde{a}_{Zn^{2+}} = 0,01; \quad \tilde{a}_{Cu^{2+}} = 0,1.$$

Решение. В медно-цинковом гальваническом элементе на электродах протекают процессы:



Электродные потенциалы рассчитаем по уравнению (19.9):

$$\begin{aligned} \varphi_{Zn^{2+}|Zn} &= \varphi_{Zn^{2+}|Zn}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \tilde{a}_i = \\ &= (-0,763) + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,763 - 0,059 = -0,822 \text{ В}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{Cu^{2+}|Cu} &= \varphi_{Cu^{2+}|Cu}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \tilde{a}_i = \\ &= (+0,337) + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = +0,337 - 0,029 = +0,308 \text{ В}; \end{aligned}$$

электродвижущую силу — в соответствии с уравнением (19.6):

$$E = \varphi_{\text{катод}} - \varphi_{\text{анод}} = \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{Zn^{2+}|Zn} = 0,308 - (-0,822) = 1,13 \text{ В}.$$

Направление самопроизвольного протекания ОВР можно установить на основании значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов различных редокс-пар.

При этом следует учитывать, что:

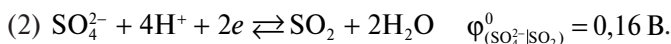
- 1) потенциалы характеризуют как процесс восстановления, так и обратный ему процесс окисления;
- 2) редокс-пара с бóльшим значением потенциала является окислителем по отношению к редокс-паре с меньшим значением потенциала;
- 3) чем больше значение стандартного потенциала, тем сильнее выражена его окислительная способность и менее — восстановительная способность;
- 4) окислительно-восстановительная реакция будет протекать в прямом направлении только в том случае, если ЭДС реакции, вычисляемая как разность потенциалов окислителя и восстановителя в соответствии с уравнением (19.6), имеет положительное значение, причем чем больше ЭДС, тем полнее протекает реакция;
- 5) количественной характеристикой направления и полноты протекания процесса являются стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ и константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.

Пример 19.2. Определите направление, в котором может самопроизвольно протекать ОВР:



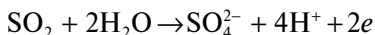
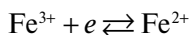
Вычислите изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ и стандартную константу равновесия для того направления реакции, в котором она протекает самопроизвольно.

Решение. В приведенном уравнении реакции определяем элементы (Fe и S), изменяющие степени окисления, и для них из справочника выписываем уравнения полуреакций, которые всегда приводятся в виде процессов восстановления:

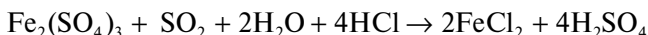


Окислитель находится в первой полуреакции, потенциал которой больше, это ион Fe^{3+} , принимающий электроны, т. е. первая полуреакция может протекать в прямом направлении, а вторая в этом случае — в обратном, восстановителем в ней будет SO_2 , отдающий электроны.

Запишем обе полуреакции в направлении, в котором они могут протекать самопроизвольно:



В уравнении реакции, направление которой нужно определить, Fe^{3+} и SO_2 находятся в правой части, т. е. реакция самопроизвольно может протекать только в обратном направлении:



Определим для самопроизвольно протекающей реакции, т. е. для обратного направления приведенной реакции, стандартную ЭДС (E^0), равную разности стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E^0 = \Phi_{\text{Ox}} - \Phi_{\text{Red}} = \Phi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 - \Phi_{\text{SO}_4^{2-}|\text{SO}_2}^0 = 0,77 - 0,16 = 0,61 \text{ В}$$

и стандартную энергию Гиббса из уравнения (19.1):

$$\Delta_r G_T^0 = -ZFE^0 = -2 \cdot 96487 \cdot 0,61 = -117714,14 \text{ Дж.}$$

Из уравнения изотермы химической реакции определяем стандартную константу равновесия:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K^0;$$

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = \frac{117714,14}{8,31 \cdot 298} = 47,54; \quad \lg K^0 = \frac{\ln K^0}{2,3} \approx 21; \quad K^0 \approx 10^{21}.$$

Рассчитанные величины $\Delta_r G_T^0$ и K^0 указывают на необратимое протекание реакции.

Если экспериментально определены значения ЭДС изучаемой реакции E_1 и E_2 хотя бы при двух значениях температуры T_1 и T_2 , то, составив систему из двух уравнений

$$\Delta_r G_{T_1} = \Delta_r H^0 - T_1 \Delta_r S^0 = -ZFE_1;$$

$$\Delta_r G_{T_2} = \Delta_r H^0 - T_2 \Delta_r S^0 = -ZFE_2,$$

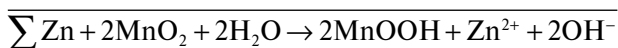
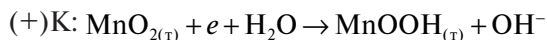
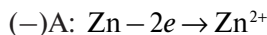
можно вычислить термодинамические характеристики $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ реакции в данном диапазоне температуры, а также зависимость константы равновесия от температуры.

19.9. Химические источники тока

Любой гальванический элемент может быть источником постоянного тока. Но только немногие из них удовлетворяют техническим требованиям, делающим возможным их использование. Различают источники тока *первичные* (однократного действия) — *элементы* и *вторичные* (многократного действия) — *аккумуляторы*. К наиболее распространенным *первичным источникам тока* относятся марганцево-цинковые и литиевые первичные источники тока.

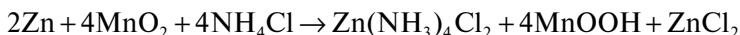
Схема *марганцево-цинкового элемента*, предложенная Ж. Ле-кланше в 1876 г., используется в некоторых современных «сухих» батареях, питающих слуховые аппараты, карманные фонари, переносную аппаратуру связи. Удобство такого портативного источника тока заключается в том, что все его составные части представляют собой твердые или пастообразные вещества, упаковка которых предотвращает их попадание в окружающую среду.

Анодом сухого элемента служит его цинковая оболочка, а катодом — графитовый стержень, спрессованный из смеси оксида марганца (IV) и углерода. В качестве электролита используется паста из хлорида цинка, хлорида аммония и воды. На электродах сухого элемента протекают следующие процессы:



Для предотвращения образования пленки $Zn(OH)_2$ в пасту вводят хлорид аммония.

Суммарная токообразующая реакция описывается уравнением



Напряжение отдельного элемента ~1,5 В, собирают батареи напряжением от 3 до 102 В, емкостью от 0,5 до 30 А · ч. После разрядки сухой элемент повторно использовать нельзя.

Выпускаются также марганцево-цинковые источники тока со щелочным электролитом.

К достоинствам этих элементов относятся невысокая стоимость и большое количество выпускаемых типоразмеров, к недостаткам — падающая разрядная кривая, относительно невысокая

удельная энергия, значительное ухудшение характеристик при повышенных нагрузках и низких температурах.

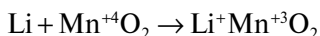
В *литиевых первичных источниках тока* вместо водных растворов используют неводные растворы или твердые электролиты, кроме того, они имеют более высокое напряжение, большую удельную энергию и более широкий интервал рабочих температур (табл. 19.3).

Таблица 19.3

Литиевые элементы некоторых электрохимических систем

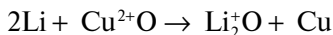
Характеристика	Li MnO ₂	Li CuO	Li I ₂
ЭДС системы, В	3,5	1,6	2,8
Рабочее напряжение, В	3,0	1,2–1,5	3,0
Конечное напряжение, В	2,0	0,9–1,0	2,2
Диапазон рабочих значений температуры, °С	–20...+55	–10...+70	–10...+60
Саморазряд в год, %	2–2,5	1–2	1

Токообразующая реакция в элементе Li|MnO₂:



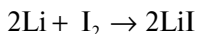
Литий восстанавливает MnO₂ и внедряется в кристаллическую решетку оксида марганца (III).

Токообразующая реакция в элементе Li|CuO:



Электролит в этих элементах — раствор перхлората лития LiClO₄ в органическом растворителе.

Элементы системы Li|I₂ отличаются от прочих литиевых элементов тем, что они не содержат жидкого электролита. При прямом контакте иодсодержащего катода и лития в результате химической реакции



образуется твердый иодид лития LiI, который является электролитом и в то же время сепаратором, разделяющим два активных материала.

Вторичные источники тока — аккумуляторы. Работоспособность разряженного аккумулятора можно восстановить, зарядив его, т. е. пропустив через него в обратном направлении ток от внешнего источника. При зарядке аккумулятор работает как элек-

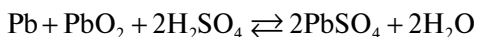
тролизер, а при разрядке — как гальванический элемент. Процессы заряда аккумуляторов осуществляются многократно.

Весьма распространен *свинцовый аккумулятор*, представляющий систему свинцовых перфорированных пластин, которые заполнены губчатым свинцом, и диоксида свинца PbO_2 , впрысванного в свинцовую решетку. В качестве электролита используется 30%-ный раствор серной кислоты.

Схема аккумулятора:



Токообразующая реакция



в прямом направлении протекает при работе аккумулятора в качестве источника постоянного тока (*разряд*), в обратном — при пропуске постоянного тока от внешнего источника (*заряд*).

В процессе зарядки концентрация кислоты увеличивается, а в процессе разрядки, наоборот, уменьшается. Относительная плотность серной кислоты указывает на то, насколько разряжен аккумулятор. Электродвижущая сила свинцового аккумулятора достигает 2,1 В. Напряжение при заряде выше ЭДС, оно возрастает в течение заряда. В конце зарядки напряжение достигает значения, достаточного для электролиза воды, тогда начинается выделение H_2 и O_2 , поэтому выделение пузырьков газа (кипение) служит признаком окончания заряда аккумулятора.

При разрядке аккумулятора его ЭДС и напряжение снижаются. Если напряжение ниже 1,7 В, на электродах начинается так называемое сульфатирование — образование пленки труднорастворимой соли PbSO_4 , которая изолирует электроды от электролита. Поэтому снижение напряжения до 1,7 В недопустимо.

Свинцовый аккумулятор обладает высоким КПД ($\approx 80\%$), высокой ЭДС, простотой устройства и невысокой ценой. Недостатки — небольшая удельная энергия ($\approx 20\ldots 30$ Вт · ч/кг) и малый срок службы (от 2 до 5 лет), а также газовыделение в процессе зарядки.

В настоящее время промышленность выпускает герметизированные свинцовые аккумуляторы, жидкий электролит в которых заменили загущенным гелевым электролитом, содержащим смесь H_2SO_4 и силикагеля, а для отвода газов установили клапаны.

В современной бытовой электронной технике широко используются *литий-ионные аккумуляторы*. Переносчиком заряда в них,

в отличие от первичных элементов на основе металлического лития, является положительно заряженный ион лития, что делает аккумулятор значительно безопаснее. Ион лития внедрен (интеркалирован) или в кристаллическую решетку другого вещества, например в графит, располагается между его слоями и образует соединение внедрения LiC_6 , или в оксиды d -металлов, с которыми он образует соединения типа LiMnO_2 , LiCoO_2 . Электролитом служит комплексное соединение LiPF_6 в органическом растворителе:

схема аккумулятора Анод: $\text{LiC}_6 | \text{LiPF}_6 | \text{LiMnO}_2$ Катод:

токообразующая реакция $\text{LiC}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 + \text{LiMnO}_2$

Работа аккумулятора сводится к «перекачке» ионов лития через электролит при разряде — из анода в катод, при заряде — из катода в анод.

Современные литий-ионные аккумуляторы имеют высокие удельные характеристики. Так, удельная энергия составляет 100...180 Вт · ч/кг, рабочее напряжение — 3,5...3,7 В, рабочая температура от -20 до $+60$ °С, выдерживают до 1000 циклов перезарядки.

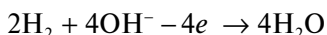
Топливный элемент является гальваническим элементом, в котором химическая энергия ОВР сгорания газообразного или жидкого топлива превращается непосредственно в электрическую.

Особенностью топливных элементов является то, что топливо и окислитель подводятся по мере их расходования. Одновременно и также непрерывно выводятся продукты окисления. Это обеспечивает непрерывность работы источника тока теоретически в течение сколь угодно длительного времени.

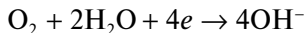
В качестве окислителя в топливных элементах используется чистый кислород или кислород воздуха. В качестве топлива применяют водород, гидразин, метанол, водяной и генераторный газы. Наибольшие успехи достигнуты в разработке *водородно-кислородного топливного элемента*.

Рассмотрим работу такого элемента, который представляет собой систему из двух инертных электродов, погруженных в раствор щелочи. К поверхности одного из них непрерывно подводится водород (топливо), а к другому — окислитель (кислород).

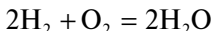
При замыкании внешней цепи на аноде протекает реакция окисления водорода:



На катоде восстанавливается кислород:



По внешней цепи электроны перемещаются от анода к катоду, а в растворе цепь замыкается движением ионов OH^- от катода к аноду. Суммарное уравнение реакции сводится к получению воды:



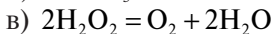
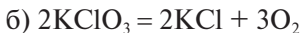
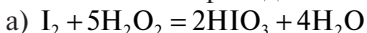
Для эффективной работы топливного элемента используют катализаторы, которые наносят на электроды.

Важнейшей проблемой топливного элемента является сильная поляризация электродов (см. подробнее разд. 20.2), что приводит к быстрому падению напряжения. Только большая скорость реакций окисления и восстановления позволяет получить довольно высокий коэффициент использования топлива. Для снижения поляризации электродов топливного элемента используют пористые электроды с сильно развитой поверхностью, изготовленные из порошков металлов или угля, которые содержат катализаторы. В качестве катализаторов применяют МПГ, Ag, специально обработанные Ni и Co, что значительно повышает стоимость топливных элементов.

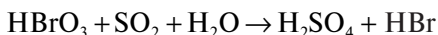
Топливные элементы вырабатывают постоянный ток низкого напряжения (1...1,1 В), имеют довольно высокий КПД (~70 %), работают бесшумно и не выделяют вредных продуктов в атмосферу.

Задания для самостоятельного выполнения

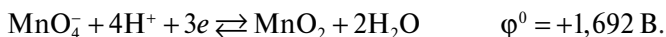
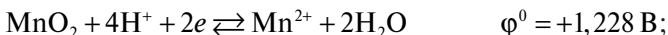
1. Укажите типы приведенных ОВР:



2. Подберите коэффициенты в уравнении ОВР, используя метод электронно-ионных полуреакций:

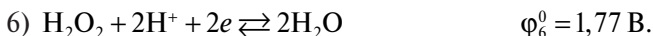
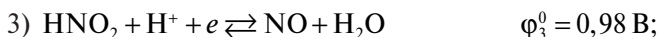
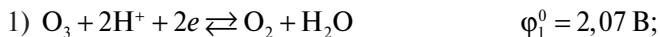


3. Составьте уравнение реакции, которую можно использовать в окислительно-восстановительном элементе для получения электрического тока, с помощью следующих уравнений полуреакций:



Рассчитайте ЭДС токообразующей реакции и стандартную энергию Гиббса.

4. Пероксид водорода H_2O_2 может вести себя в ОВР как окислитель и как восстановитель. Напишите уравнения реакций с участием H_2O_2 путем комбинирования реакций 1)–4) с реакциями 5), 6) в направлении их самопроизвольного протекания:



Рассчитайте ЭДС и $\Delta_r G^0$ реакций при стандартном давлении и $T = 298 \text{ К}$. Укажите, в каких из реакций H_2O_2 является окислителем. Поясните, почему пероксид водорода относится к экологически чистым окислителям.

5. В технике для травления меди обычно применяется хлорид железа (III). Можно ли при стандартных условиях окислить Cu с помощью хлорида кобальта (III)? Ответ подтвердите расчетом. Приведите уравнения процессов окисления и восстановления, а также суммарное уравнение реакции в ионно-молекулярной и молекулярной форме. Стандартные электродные потенциалы:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В;} \quad \varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В;} \quad \varphi_{\text{Co}^{3+}|\text{Co}^{2+}}^0 = 0,33 \text{ В.}$$

6. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых Ni является анодом, в другом — катодом. Напишите уравнения электродных процессов и токообразующих реакций; вычислите ЭДС этих элементов в стандартных условиях. Изменится ли ЭДС элементов при уменьшении активности каждого вида ионов до $0,01 \text{ моль/дм}^3$? Если изменится, то на какое значение? Ответ подтвердите расчетом.

7. Вычислите потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе PbBr_2 , если концентрация ионов Br равна $0,1 \text{ моль/дм}^3$, а $\text{ПР}_{\text{PbBr}_2} = 9,1 \cdot 10^{-6}$.

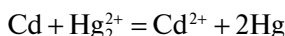
8. В гальваническом элементе один электрод кислородный со стандартным давлением O_2 и $\text{pH} = 3$; а второй — алюминиевый с активностью ионов алюминия $\tilde{a} = 0,01$. Приведите уравнения

электродных процессов и токообразующей реакции; рассчитайте ЭДС при температуре $T = 298 \text{ K}$. Стандартные потенциалы:

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^0 = 1,66 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+|\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ В}.$$

9. Гальванический элемент составлен из стандартного железного электрода и кадмиевого, погруженного в $0,01 \text{ M}$ раствор нитрата кадмия. Вычислите ЭДС этого элемента, напишите анодную, катодную и токообразующую реакции, составьте схему элемента. Коэффициент активности ионов Cd^{2+} примите равным единице.

10. В элементе Вестона, широко применяемом для метрологических целей, протекает реакция



Укажите анод и катод; рассчитайте ЭДС этого элемента при температуре 300 K , если для протекающей в нем реакции $\Delta_r H_{298}^0 = -198,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_r S_{298}^0 = -7,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

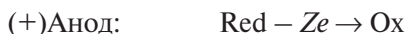
Глава 20. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

20.1. Электролиз расплавов и водных растворов

При электролизе электрическая энергия превращается в химическую, т. е. осуществляется процесс, обратный самостоятельно протекающему процессу в гальваническом элементе.

Электролиз — окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Как и в гальваническом элементе, на аноде протекает процесс окисления, на катоде — процесс восстановления с той разницей, что электроны на катод подаются от внешнего источника тока и катоду приписывается знак «—», а на аноде вещество отдает электроны во внешнюю цепь и аноду приписывается знак «+»:



где Ox — окисленная форма вещества; Red — восстановленная форма вещества.

Характер электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются состав электролита, материал электродов и режим электролиза (плотность тока, напряжение, температура и др.). Электролиз начинается при определенной разности потенциалов, называемой *потенциалом разложения* $E_{\text{разл}}$ (табл. 20.1), который можно вычислить исходя из стандартных электродных потенциалов или стандартной энергии Гиббса.

Таблица 20.1

Потенциалы разложения электролитов

Электролит	Энергия $E_{\text{разл}}$, В	Электролит	Энергия $E_{\text{разл}}$, В
Na_2SO_4	2,21	KOH	1,67
NiSO_4	2,04	H_2SO_4	1,67
NaOH	1,69	H_2O	1,229

Первичные процессы при электролизе протекают в пределах двойного электрического слоя, представляют перенос заряда через межфазную границу электрод — электролит.

Вторичные процессы развиваются в объеме электролита между продуктами электролиза.

На электродах могут одновременно протекать разные процессы. Из нескольких возможных электродных процессов преимущество за тем, для осуществления которого требуется меньше затрат энергии. Критериями, определяющими преимущества того или иного электрохимического процесса, служат значения электродных потенциалов соответствующих равновесных систем.

В общем случае на аноде вначале окисляются сильные восстановители, имеющие низкие электродные потенциалы, а на катоде восстанавливаются сильные окислители, имеющие высокие потенциалы. Используя значения стандартных потенциалов, можно определить в первом приближении последовательность процессов, протекающих на электродах в водных растворах.

Представим *последовательность катодных процессов*. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, имеющие электродный потенциал положительнее водородного (в порядке уменьшения потенциала: Au^{3+} ($\varphi_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}}^0 = +1,401 \text{ В}$), Ag^+ ($\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$),

Cu^{2+} ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$). Катионы Al^{3+} ($\varphi_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^0 = -1,663 \text{ В}$) и металлов, электродные потенциалы которых отрицательнее потенциала алюминия, не восстанавливаются из водных растворов. В этом случае на катоде восстанавливаются молекулы H_2O или ионы H^+ в кислой среде.

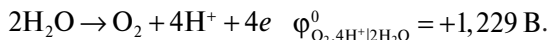
При электролизе водных растворов солей металлов, электродные потенциалы которых находятся между потенциалами алюминия и водорода, на катоде выделяются совместно как металлы, так и H_2 в соотношении, определяемом концентрациями, поскольку в соответствии с уравнением Нернста с изменением концентрации ионов изменяются и потенциалы.

Так, если раствор содержит катионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , то сначала будут восстанавливаться катионы меди ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$), затем катионы никеля ($\varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 = -0,250 \text{ В}$), цинка ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$), а катионы алюминия ($\varphi_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^0 = -1,663 \text{ В}$) останутся в растворе.

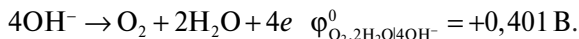
При электролизе с инертными электродами (платина, графит и др.) **последовательность анодных процессов** представляется следующим образом.

В первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот в порядке возрастания их потенциалов: S^{2-} ($\varphi_{\text{S}^{2-}}^0 = -0,48 \text{ В}$), I^- ($\varphi_{\text{I}_2|\text{I}^-}^0 = +0,536 \text{ В}$), Br^- ($\varphi_{\text{Br}_2|\text{Br}^-}^0 = +1,065 \text{ В}$), Cl^- ($\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 = +1,36 \text{ В}$).

При электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородсодержащих кислот (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), на аноде окисляются молекулы H_2O с выделением O_2 :



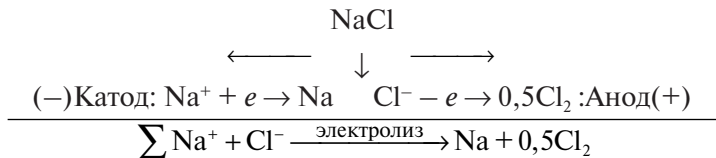
В щелочных растворах окисляются гидроксид-ионы с выделением O_2 :



В реальных процессах порядок выделения часто нарушается ввиду поляризации электродов (см. разд. 20.2).

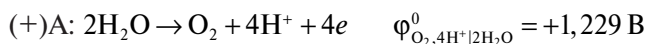
Рассмотрим реакции, протекающие при электролизе расплавов и растворов солей активных металлов.

Электролиз расплавов протекает при высоких температурах (порядка 800°C) в электролизерах с инертными электродами. В качестве примера рассмотрим электролиз расплава хлорида натрия. Схематически процесс можно представить так:

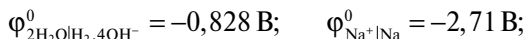


По такой же схеме протекает электролиз расплавов всех галогенидов и гидридов щелочных и щелочноземельных металлов.

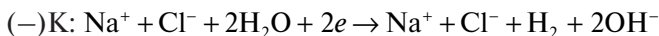
Электролиз водных растворов протекает сложнее при участии в нем молекул H_2O , которые могут окисляться на аноде или восстанавливаться на катоде:



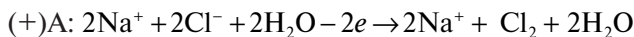
Рассмотрим электролиз концентрированного водного раствора хлорида натрия с инертными электродами. Стандартные электродные потенциалы для веществ, которые могут подвергаться превращению при прохождении тока через электролит:



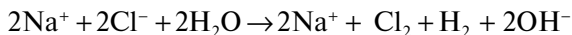
На катоде будут восстанавливаться молекулы H_2O , поскольку их электродный потенциал более положителен по сравнению с потенциалом восстановления ионов натрия:



На аноде будут прежде всего окисляться ионы Cl^- , а не молекулы H_2O , поскольку потенциал выше:



Суммарная реакция, протекающая в электролизере, имеет вид



Если разделить катодное и анодное пространство электролизера диафрагмой, то можно получить раствор NaOH высокой степени чистоты.

При использовании *растворимых анодов* (Cu , Ag , Ni и др.) анодному окислению будет подвергаться сам материал анода:



Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата меди с медными электродами.

Медный анод будет окисляться, поскольку электродный потенциал меди меньше потенциалов других возможных анодных процессов:



На медном катоде будут восстанавливаться ионы Cu^{2+} , поскольку в технологическом процессе используется напряжение, близкое к потенциалу восстановления меди, что не позволяет восстанавливаться другим веществам, и большая плотность тока для повышения эффективности процесса:



Электролиз с активным анодом применяется для электрохимической очистки металлов (рафинирования), полученных химическим восстановлением их соединений и содержащих примеси других металлов. Примеси более активных металлов (Ni, Zn и др.), растворяясь на аноде, восстанавливаться на катоде не будут, поскольку используется напряжение, близкое к потенциалу восстановления металла, и в ионизированном виде останутся в растворе. Менее активные металлы (Ag, Au) по этой же причине не будут окисляться на аноде и останутся в виде твердого осадка, так называемого анодного шлама.

20.2. Поляризация электродов

Поляризация электродов представляет собой изменение потенциала электрода при прохождении через него тока; при этом потенциал анода становится более положительным, а потенциал катода — менее положительным.

Поляризация электродов имеет место как при электролизе, так и в гальваническом элементе, в результате чего при электролизе напряжение разложения U становится больше потенциала разложения E (рис. 20.1), а в гальваническом элементе рабочее напря-

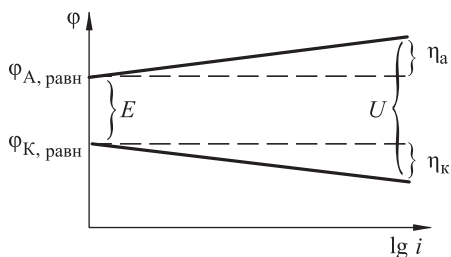


Рис. 20.1. Изменение потенциалов катода и анода при изменении плотности тока в процессе электролиза

жение U становится меньше электродвижущей силы E (рис. 20.2).

Количественно поляризация η оценивается значением отклонения потенциала электрода Φ_i при данной плотности тока от равновесного потенциала $\Phi_{i \text{ равн}}$, определяемого при отсутствии тока:

$$\Delta\Phi = \Phi_i - \Phi_{i \text{ равн}} = \eta.$$

Электродная реакция является сложным гетерогенным процессом, состоящим из ряда последовательных стадий. Скорость такого процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса, который включает по крайней мере три стадии:

- 1) подвод реагентов к электроду;
- 2) собственно электрохимическую реакцию — перенос заряда через межфазную границу (например, $H^+ + e \rightarrow H$), часто сопровождаемый химической реакцией $2H \rightarrow H_2$;
- 3) отвод продуктов реакции.

В зависимости от того, какая стадия процесса является лимитирующей, различают три вида поляризации:

концентрационная поляризация — обусловлена изменением концентрации ионов в при электродном пространстве в результате замедленности транспортных стадий;

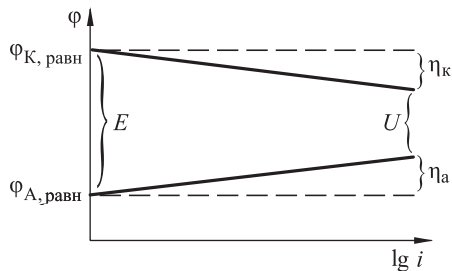


Рис. 20.2. Изменение потенциалов катода и анода при изменении плотности тока в гальваническом элементе

химическая поляризация — связана с изменением химической природы электрода, например, с образованием оксидной пленки на аноде в результате выделения O_2 при разряде молекул H_2O ;

электрохимическая поляризация — вызвана изменением потенциала в результате замедленности электрохимической стадии реакции.

Если известна природа замедленной стадии, т. е. ясна причина, обуславливающая появление поляризации, то вместо термина *поляризация* употребляют термин *перенапряжение*. Таким образом, перенапряжение — это изменение потенциала электрода под влиянием электрического тока, обусловленное замедленным протеканием определенной стадии суммарного электродного процесса:

$$\eta = \Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_{i\text{равн.}}$$

Поляризация имеет место как на катоде, так и на аноде, поэтому различают *катодную* (η_k) и *анодную* (η_a) поляризацию (см. рис. 20.1 и 20.2). Катодная поляризация всегда отрицательная, анодная — всегда положительная.

Значение поляризации зависит от плотности тока $i = \frac{I}{S}$, определяется экспериментально, т. е. путем изучения зависимости потенциала электрода от плотности тока. Кривая зависимости потенциала от плотности тока называется *поляризационной кривой*.

Согласно уравнению Тафеля $\eta = a + b \lg i$ (a и b — константы, зависящие от материала электрода), зависимость потенциала от логарифма плотности тока является линейной. Для некоторых процессов поляризация электродов имеет положительное значение. Так, вследствие перенапряжения водорода на металлических электродах можно из водных растворов путем электролиза выделять такие металлы, как Ni, Fe, Zn, или наносить металлические покрытия.

Перенапряжение водорода растет в ряду Pt, Pd, W, Ni, Fe, Ag, Cu, Zn, Sn, Pb.

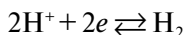
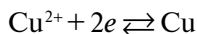
Используя величины равновесных электродных потенциалов и перенапряжений, можно решать важные задачи, например, определять последовательность и возможность протекания на электродах нескольких реакций. Для оценки последовательности и возможности совместного протекания на катоде при заданной плотности тока нескольких реакций находят сумму равновесного потенциала и перенапряжения для каждой из возможных реакций.

На катоде при заданной плотности тока в первую очередь будет происходить реакция, которая имеет более положительный потенциал, т. е. сумма ($\varphi^0_{\text{Ок|Ред}} + \eta$) *имеет наибольшее значение*.

Пример 20.1. Определите, какой процесс будет протекать на медном катоде, погруженном в раствор медного купороса с активностью ионов Cu^{2+} и ионов H^+ 1 моль/дм³. Перенапряжение

восстановления ионов Cu^{2+} на медном электроде принять равным нулю.

Решение. На медном катоде возможны два процесса:



Используем значения стандартных электродных потенциалов, поскольку активности ионов равны единице:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}; \varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}.$$

Перенапряжение восстановления ионов водорода на меди при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ составляет $+0,74 \text{ В}^7$. Вычисляем потенциал восстановления Cu^{2+} на медном катоде:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \eta_{\text{H}} = 0,34 + 0,74 = 1,08 \text{ В}.$$

Потенциал восстановления Cu^{2+} больше потенциала восстановления ионов H^+ на меди, поэтому на медном катоде прежде всего будут восстанавливаться ионы Cu^{2+} .

20.3. Законы Фарадея

Законы Фарадея устанавливают зависимости между количеством электричества и количеством вещества, испытавшего химическое превращение на электроде, справедливые для самопроизвольных электрохимических процессов, протекающих в химических источниках тока, а также для энергоемких процессов при электролизе.

Масса вещества, испытавшего электрохимическое превращение на электроде, пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества.

Первый закон Фарадея можно записать в виде формулы

$$m = K_z Q = K_z I t, \quad (20.1)$$

где m — масса вещества; K_z — электрохимический эквивалент вещества; Q — количество электричества, Кл; I — сила тока, А; t — время, с.

⁷ Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. М.: Metallurgizdat, 1963. 298 с.

Электрохимический эквивалент K , равен количеству вещества, испытавшего электрохимическое превращение на электроде, при протекании через электролит 1 Кл электричества.

При пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных электролитов массы веществ, испытавших превращение на электродах, пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Второй закон Фарадея записывают в виде соотношения

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{э,1}}{M_{э,2}}. \quad (20.2)$$

Для превращения на электроде одного эквивалента любого вещества необходимо пропустить через электролит одно и то же количество электричества, равное числу Фарадея F :

$$It = 1F = 96\,487 \text{ (А} \cdot \text{с)} / \text{моль экв} \approx 96\,500 \text{ Кл/моль экв.}$$

Оба закона можно выразить объединенным уравнением:

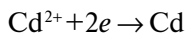
$$m = \frac{MIt}{Z_{\text{экв}} F}. \quad (20.3)$$

На законах Фарадея основан один из точных способов измерения количества электричества, прошедшего через электролит. Для этого служат приборы — кулонометры.

Вследствие одновременно протекающих на электродах разных процессов, например участия молекул воды, масса вещества, получаемого при электролизе, оказывается меньше той, которая соответствует количеству прошедшего электричества. Отношение массы реально выделенного вещества на электроде к теоретической называют *выходом по току* B :

$$B = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%. \quad (20.4)$$

Пример 20.2. Соединения кадмия (II) являются токсичными веществами. Ионы Cd^{2+} (ПДК $\text{Cd}^{2+} = 0,1 \text{ мг/м}^3$) можно удалить из раствора по реакции восстановления, например, электрическим током:



Рассчитайте теоретическое количество электричества, которое необходимо для восстановления кадмия из раствора объемом 10 м^3 с концентрацией Cd^{2+} $1,12\text{ кг/м}^3$.

Решение. Количество электричества определяем из уравнения Фарадея (20.1):

$$m = K_{\text{экв}} Q = K_{\text{экв}} It,$$

тогда электрохимический эквивалент рассчитаем как

$$K_{\text{экв}} = \frac{M_{\text{экв}}}{F} = \frac{M}{ZF},$$

где $M_{\text{экв}}$ — молярная масса эквивалентов вещества; F — число Фарадея, $F \approx 96\,500\text{ Кл/моль}$; M — молярная масса вещества; Z — количество электронов, участвующих в электродной реакции.

Масса полностью восстановленного из 10 м^3 раствора металлического кадмия Cd составляет:

$$m = 1,12 \cdot 10 = 11,2\text{ кг}.$$

Необходимое количество электричества рассчитаем по уравнению

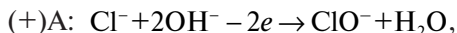
$$Q = \frac{m}{K_{\text{экв}}} = \frac{mZ_{\text{экв}}F}{M} = \frac{11\,200 \cdot 2 \cdot 96\,500}{112,4} = 1,92 \cdot 10^7\text{ Кл}.$$

20.4. Применение электролиза в технике

Электролиз широко применяется в металлургии, химической промышленности, аналитической химии, биохимии и т. д.

В химической промышленности электролиз используют для *получения и очистки веществ*. Электролизом получают хлор и фтор, щелочи, хлораты и перхлораты, надсерную кислоту и персульфаты, перманганат калия, пероксид водорода, химически чистые водород и кислород и др., при этом одни вещества получают путем восстановления на катоде, другие — окислением на аноде.

При электролизе водного раствора NaCl на катоде получают H_2 , на аноде — Cl_2 , в растворе при разделении анодного и катодного пространства накапливается NaOH . Если электролиз проводят без разделения пространства, то на аноде образуется гипохлорит-ион ClO^- :

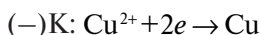
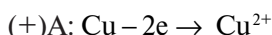


в растворе накапливается гипохлорит натрия NaClO .

Электролизом расплавов соединений получают металлы: Na, Li, K, Mg, Be, Ca. Электролизом расплава эвтектической смеси, содержащей оксид алюминия и фториды алюминия и натрия, получают Al. При этом возникают серьезные экологические проблемы, связанные с тем, что в атмосферу могут улетучиваться токсичные соединения фтора.

Электролиз в гидрометаллургии является одной из стадий переработки металлосодержащего сырья, обеспечивающей получение чистых металлов. Его можно осуществлять с растворимыми анодами — это процесс электрорафинирования и с нерастворимыми — это процесс электроэкстракции.

Рассмотрим, например, *электролитическое рафинирование* черновой меди, содержащей примеси Fe и Ag и служащей анодом в электролизере. Катодом являются тонкие листы очищенной меди. Электролиз проводят из водного раствора CuSO_4 , который в целях повышения электропроводности и подавления гидролиза соли подкисляют серной кислотой:



Примесь Ag, имеющая более положительный потенциал, не растворяется и выпадает в осадок (шлам), который периодически удаляется из электролизера. Образующиеся на аноде ионы железа, имеющего более отрицательный потенциал, чем медь, переходят в раствор, но не восстанавливаются на катоде вследствие недостаточного напряжения.

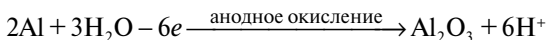
Гальваностегия — электролитический способ нанесения покрытия на металлические изделия, например, хромирование или никелирование стальных изделий в целях декорирования или защиты от коррозии.

При никелировании изделия оно само служит катодом, никель — анодом.

В качестве электролита применяют комплексные соединения никеля — $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. При пропускании тока через электролитическую ванну никелевый анод растворяется и ионы Ni^{2+} восстанавливаются на изделии, покрывая его слоем нужной толщины:



Анодирование — способ создания защитного покрытия путем электролиза, при котором происходит окисление металла на аноде. Окислением Al, например, увеличивают толщину защитной оксидной пленки Al_2O_3 до 20 мкм, которую можно к тому же окрасить, вводя в электролит добавки. Оксидирование алюминия проводят в растворах серной, ортофосфорной или хромовой кислот. Катодом является металл, не взаимодействующий с раствором электролита, например нержавеющая сталь или свинец. На катоде выделяется H_2 , на аноде образуется пленка Al_2O_3 . Суммарный процесс на аноде можно представить следующим образом:



Полученная пленка Al_2O_3 весьма пористая, что позволяет пропитывать ее различными составами, повышающими коррозионную стойкость поверхности.

Гальванопластика, или электролитическое осаждение металла на поверхности предмета для воспроизведения его формы, была изобретена в 1837 г. русским ученым Б.С. Якоби, предложившим использовать электролиз для получения металлических отпечатков рельефных предметов (медалей, монет и др.). С предмета снимают слепок из воска или вырезают выпуклое изображение на деревянной доске, делают его проводящим, покрывая слоем графита. Затем опускают слепок или доску в качестве катода в электролит. Анодом служит металл, используемый для осаждения. Этим способом изготавливают, например, типографские клише.

Электрохимическая обработка поверхностей используется в целях удаления жировых и оксидных пленок, шлифования и полирования поверхности, создания определенного рельефа на поверхности, для чистовой обработки внутренних полостей твердых металлов и сплавов и др.

Электрохимические преобразователи информации (хемотроны) — приборы и устройства автоматики, измерительной и вычислительной техники, действие которых основано на электрохимических процессах, сопутствующих пропусканию тока через систему металл — электролит: изменение массы или объема вещества; возникновение концентрационной поляризации; проявление электрокинетических явлений, связанных с изменением поверхностного натяжения на границе металл — электролит, и др.

Простейший хемотронный прибор (электрохимическая ячейка) представляет собой миниатюрную герметичную стеклянную ампулу, заполненную электролитом, в которую помещают два электрода. Электролитами служат водные растворы кислот, солей и оснований; для придания им специфических свойств применяют различные добавки. Перспективно использование в хемотронных приборах твердых электролитов с аномально высокой ионной проводимостью, например RbAgI_3 , Ag_3SI и др. Электроды выполняют из платины, серебра, алюминия, цинка и других металлов или их сплавов, часто в качестве электродов применяют ртуть.

На базе хемотронных приборов создают миниатюрные усилители, выпрямители, реле времени, интеграторы, нелинейные функциональные преобразователи, датчики ускорения, скорости, температуры, измерители вибрации, индикаторы и другие приборы и устройства, работающие в диапазоне 10^{-7} ... 10 Гц. Хемотронные приборы отличаются от электромеханических, электромагнитных и электронных приборов высокой чувствительностью (по напряжению — 10^{-3} В, по току — 10^{-6} А), малым потреблением мощности (10^{-8} ... 10^{-3} Вт), более низким уровнем собственных шумов и высокой надежностью.

Примером хемотронных устройств может служить ртутно-капиллярный кулонометр, представляющий собой прозрачный капилляр, в который помещены два столбика ртути, разделенные каплей электролита — соли ртути (II). При прохождении электрического тока через кулонометр на одном из ртутных столбиков (аноде) протекает ионизация Hg , а на катоде — восстановление Hg^{2+} до металла. В результате капля электролита между электродами перемещается по капилляру в сторону анода на величину, пропорциональную интегралу тока по времени протекания. Ртутные кулонометры применяют в различных устройствах: счетчиках времени наработки, счетчиках ампер-часов, времязадающих устройствах и др. Разработаны ртутные кулонометры с полным зарядом 23 Кл, диапазоном рабочей температуры -30 ... 70 °С и погрешностью интегрирования 2 %.

Следует отметить, что электролитические производства часто создают серьезные экологические проблемы. Например, при получении Al из расплавов, содержащих F , в атмосферу могут улетучиваться токсичные соединения фтора; графитовые электроды при окислении образуют угарный газ CO ; при получении Mg может образовываться очень токсичный диоксин.

Задания для самостоятельного выполнения

1. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе водного раствора с $\text{pH} = 3$, содержащего соли меди, цинка и свинца? Активность катионов металлов равна 1 моль/дм³. Дайте обоснованный ответ.

2. Будут ли различаться по составу продукты электролиза водных растворов K_2SO_4 и CuSO_4 ? Приведите уравнения электродных реакций, протекающих на графитовых электродах.

3. Составьте схемы электролиза водных растворов H_2SO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 с платиновыми электродами. Напишите уравнения катодного, анодного и суммарного процессов электролиза.

4. Объясните, почему щелочные металлы в промышленности получают электролизом расплавов их солей или гидроксидов. Напишите уравнения электродных реакций при электролизе расплава KOH (в технике — едкого кали). Рассчитайте массы веществ, которые выделяются на электродах при прохождении 48 250 Кл электричества (н. у.).

5. При электролизе водного раствора хлорида некоторого металла за 24 мин при $I = 5 \text{ A}$ на катоде выделилось 4,9 г металла. Определите металл и приведите уравнения электродных процессов.

6. Определите значение концентрационной поляризации анода и катода гальванического элемента



если концентрации ионов для Pb^{2+} изменились с 0,06 до 1,2 моль/дм³, для Cu^{2+} — с 0,08 до 0,06 моль/дм³.

7. Определите время, необходимое для нанесения на поверхность стального изделия покрытия из меди толщиной 100 мкм при плотности тока 2 А/дм². Выход по току примите равным 85 %; плотность меди 8,90 г/см³.

8. Токсичные ионы Pb^{2+} можно удалить из сточных вод катодным восстановлением. Напишите уравнение соответствующей реакции. Рассчитайте теоретическое количество электричества, необходимого для катодного восстановления свинца из 5 м³ отходов, содержащих 1,04 г/дм³ ионов Pb^{2+} .

9. Одним из способов промышленного получения магния является электролиз расплава его хлорида. Рассчитайте, какую массу металла можно получить, если в результате электролиза выделился Cl_2 объемом 672 дм³, измеренный при н.у.? Какие реакции протекают в электролизере? Возникают ли экологические проблемы при проведении данного процесса?

10. Объясните, какие процессы происходят на аноде и катоде при электролитическом рафинировании черного никеля, содержащего примеси цинка и серебра. Где окажутся в результате рафинирования Ag, Zn и Ni? Рассчитайте время, необходимое для проведения электролиза при силе тока 100 А, чтобы на аноде растворилось 2,5 кг Ni при коэффициенте выхода по току 98 %.

Глава 21. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

21.1. Понятие о коррозии

Термин *коррозия* происходит от латинского слова *corrodere*, что означает «пожирать, изглаживать».

Коррозией называется физико-химическое взаимодействие металла с окружающей средой, в результате которого изменяются свойства металла или среды.

Примеры результата воздействия различных сред на металлоконструкции приведены на рис. 21.1.

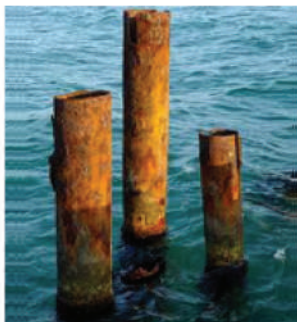


Рис. 21.1. Различные случаи проявления коррозии

Коррозия представляет собой процесс, в результате которого образуются новые вещества — продукты коррозии, сопровождающийся выделением энергии и рассеянием продуктов коррозии в окружающей среде.

Наиболее известная форма коррозии — *ржавление* железа и стали, которое сопровождается появлением на поверхности изделия бурого налета $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В результате коррозии медных сплавов образуется голубовато-зеленоватая патина — основной карбонат меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; темнеют серебряные изделия, что обусловлено образованием на их поверхности пленки сульфида серебра Ag_2S , и т. п.

Результатом коррозионных процессов являются нарушения в работе подземных трубопроводов, морских нефтяных платформ, электронного оборудования, загрязнение окружающей среды продуктами коррозии и прочие негативные последствия. Борьба с коррозией — актуальная задача современной науки и техники.

21.2. Классификация коррозионных процессов

Коррозионный процесс представляет собой многостадийную гетерогенную реакцию, протекание которой описывается законами кинетики и термодинамики.

В общем виде коррозионный процесс можно выразить реакцией



Процесс коррозии является самопроизвольным, он сопровождается уменьшением энергии Гиббса $\Delta_r G_T$:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 < 0,$$

которому способствует снижение энтальпии $\Delta_r H_T^0 < 0$ (процесс экзотермический) и увеличение энтропии системы $\Delta_r S_T^0 > 0$ (рассеяние продуктов коррозии).

Коррозионные среды могут быть жидкими (электролиты и неэлектролиты), газообразными (воздух, кислород, продукты сгорания топлива), естественными (воздух, природная вода, почва) и искусственно созданными.

Коррозионные процессы классифицируют по механизму протекания, условиям протекания, характеру коррозионного поражения и т. п.

По *механизму протекания* различают химическую, электрохимическую и биокоррозию. Некоторые виды бактерий, обитающих

в почве, вызывают биокоррозию, которая обычно накладывается на электрохимическую коррозию.

По условиям протекания различают газовую, атмосферную, жидкостную, почвенную, электрокоррозию, вызванную блуждающими токами, контактную, щелевую и другие виды коррозии. Жидкостная коррозия может протекать в неэлектролитах и электролитах, среди которых различают коррозию в речной, морской воде, солевую, кислотную и пр.

По характеру коррозионного поражения различают сплошную и локальную коррозию. Сплошная может быть равномерной и неравномерной, локальная проявляется в виде пятен, язв и питтинга (точечное разрушение на большую глубину). Сплошная и локальная коррозия выявляется путем визуального осмотра. Более опасны микропоражения поверхности, которые можно выявить только при микроскопическом исследовании места разрушения. К микродефектам относятся поражения при селективной, межкристаллитной и транскристаллитной коррозии (рис. 21.2).

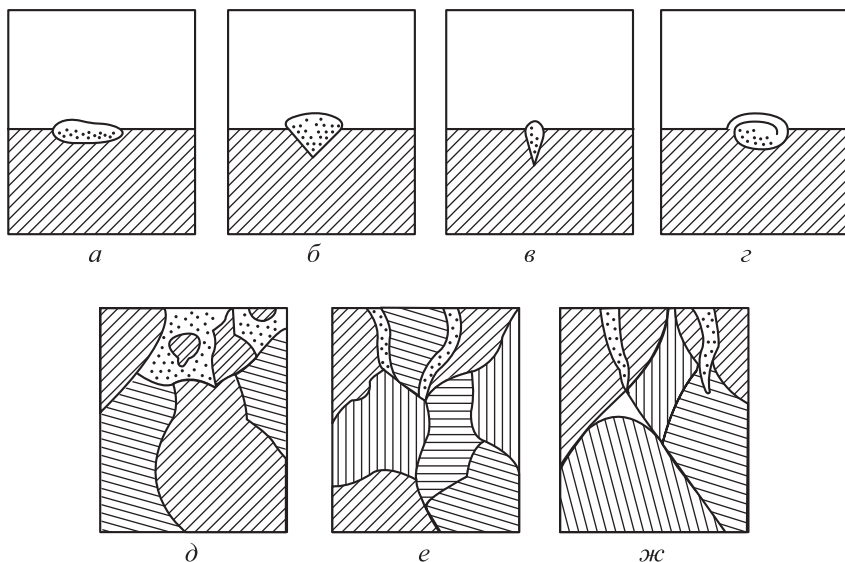


Рис. 21.2. Типы локальных коррозионных поражений:

а — коррозия пятнами (диаметр пятна больше глубины поражения); *б* — коррозия язвами (диаметр и глубина соизмеримы); *в* — питтинг (глубина больше диаметра); *г* — подповерхностная коррозия; *д* — селективная коррозия; *е* — межкристаллитная коррозия; *ж* — транскристаллитная коррозия

21.3. Скорость коррозии

Способность металлов сопротивляться коррозионному воздействию называется **коррозионной стойкостью**, которую оценивают скоростью коррозии, выраженной баллом стойкости по принятой шкале (табл. 21.1).

Таблица 21.1

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
	» 0,005 » 0,01	3
Стойкие	» 0,01 » 0,05	4
	» 0,05 » 0,1	5
Пониженно-стойкие	» 0,1 » 0,5	6
	» 0,5 » 1,0	7
Малостойкие	» 1,0 » 5,0	8
	» 5,0 » 10,0	9
Нестойкие	» 10,0	10

Скорость коррозии зависит от множества одновременно действующих факторов, среди которых различают *внутренние*, характеризующие природу материала, его технологию, состав и тип структуры, состояние поверхности, и *внешние*, характеризующие состав агрессивной среды и условия протекания процесса (концентрацию, давление, температуру и др.).

Наиболее часто используют следующие показатели скорости коррозии:

массовый показатель $r_{\text{мас}}$ — потеря или увеличение массы Δm с единицы поверхности S испытуемого образца в единицу времени t (размерность — г/м² · сут):

$$r_{\text{мас}} = \frac{\Delta m}{St}; \quad (21.1)$$

глубинный показатель $r_{\text{глуб}}$ — средняя глубина δ разрушения металла или образование пленки в единицу времени (размерность — мм/год):

$$r_{\text{глуб}} = \frac{\delta}{t}. \quad (21.2)$$

Глубина разрушения может быть определена через массовый показатель:

$$r_{\text{глуб}} = r_{\text{мас}} \frac{365}{\rho_{\text{м}}}, \quad (21.3)$$

где $\rho_{\text{м}}$ — плотность металла, кг/м^3 ;

объемный показатель $r_{\text{об}}$ — объем V поглощаемого (чаще всего O_2) или выделяемого (чаще всего H_2) газа с единицы поверхности металла в единицу времени (размерность — $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$):

$$r_{\text{об}} = \frac{V}{St}; \quad (21.4)$$

токовый показатель $i_{\text{кор}}$, А/см^2 , определяется плотностью коррозионного тока, характеризует скорость только электрохимической коррозии.

21.4. Химическая коррозия

Химическая коррозия металлов развивается в коррозионных средах, не проводящих электрический ток. Она представляет собой гетерогенную ОВР, в которой разрушаемый металл является восстановителем и непосредственно вступает во взаимодействие с окислителем коррозионной среды, при этом окисление и восстановление протекают в одном акте.

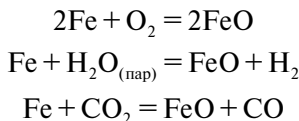
По виду коррозионной среды различают:

коррозию в жидкостях-неэлектролитах;
газовую коррозию.

Большое количество металлических конструкций подвергается разрушению вследствие коррозии в жидком топливе при наличии в нем коррозионно активных составляющих, и особенно — в результате газовой коррозии.

Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии металлов является газовая коррозия — коррозия металлов в газах при отсутствии конденсации паров воды. Она имеет место при работе многих металлических деталей и аппаратов (металлической арматуры нагревательных печей, двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин и т. д.) и проведении многочисленных процессов обработки металлов при высоком давлении (нагреве перед прокаткой, ковкой, штамповкой, в процессе термической обработки и т. п.). Газовая коррозия металлов вызывается такими коррозионными агентами, как O_2 , CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$, H_2S , SO_2 , Cl_2 и некоторыми другими газообразными веществами.

При нагревании в атмосфере, содержащей O_2 , CO_2 , $H_2O_{(пар)}$, сплавов на основе железа происходит окисление основного компонента сплава:



Состав продуктов окисления определяется главным образом температурой коррозионной среды. При этом ухудшаются механические и антикоррозионные свойства сплавов.

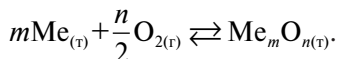
Поведение металлов при высокой температуре может быть описано с помощью двух важных характеристик — жаростойкости и жаропрочности.

Жаростойкостью называется способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газов при высокой температуре; *жаропрочностью* — способность металла сохранять при высокой температуре достаточно высокие механические свойства: длительную прочность и сопротивление ползучести.

Не всегда металлические сплавы обладают одновременно и жаростойкостью, и жаропрочностью. Так, алюминиевые сплавы жаростойки, но не жаропрочны при температуре 400...450 °C; быстрорежущая вольфрамовая сталь при температуре 600...700 °C жаропрочна, но не жаростойка; сплав никеля с хромом при этих значениях температуры обладает и жаростойкостью, и жаропрочностью.

21.5. Понятие о термодинамике и кинетике газовой коррозии металлов

Самый распространенный случай химической коррозии — взаимодействие металла с кислородом. Процесс окисления металла можно выразить уравнением



Реакция обратима, ее константа равновесия определяется только равновесным парциальным давлением кислорода:

$$K_p = \frac{1}{p_{O_2 \text{ равн}}^{n/2}}. \quad (21.5)$$

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания процесса определяется знаком изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_T$, которую можно вычислить для изобарно-изотермического процесса из уравнения изотермы реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_T &= -RT \ln K_p + RT \ln \Pi = \\ &= -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{n/2} \text{ равн}} + RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{n/2} \text{ неравн}} = RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2} \text{ равн}}{p_{\text{O}_2} \text{ неравн}} \right)^{n/2}.\end{aligned}$$

Реакция термодинамически возможна, если $\Delta_r G_T < 0$, т. е. при

$$p_{\text{O}_2} \text{ неравн} > p_{\text{O}_2} \text{ равн}.$$

Равновесное парциальное давление кислорода можно оценить, используя стандартную энергию Гиббса $\Delta G_{f,298}^0$ образования оксида.

Для большинства оксидов металлов $\Delta G_{f,298}^0 < 0$ (кДж/моль), например:

Al_2O_3	-1582	Ag_2O	-10,9
FeO	-244,3	Au_2O_3	+78,7

Пример 21.1. Рассчитайте значение парциального давления кислорода, выше которого при $T = 298$ К возможна химическая (газовая) коррозия меди с образованием оксида меди (II). Будет ли медь подвергаться химической коррозии на воздухе?

Стандартная энергия Гиббса образования оксида CuO $\Delta G_{f,298}^0 \text{ CuO} = -129,46$ кДж/моль.

Решение. Коррозия меди протекает согласно уравнению



Если $\Delta_r G_T^0 < 0$, химическая коррозия термодинамически возможна, т. е.

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta G_{f,298}^0 \text{ CuO} = -RT \ln K_p^0.$$

Стандартная константа равновесия

$$K_p^0 = \frac{1}{(\tilde{p}_{\text{O}_2} \text{ равн})^{0,5}},$$

где $\tilde{p}_{\text{O}_2} \text{ равн} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}$ — равновесное относительное парциальное давление кислорода; p_{O_2} — парциальное давление кислорода

в атмосфере; $p^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па — стандартное значение атмосферного давления.

Константу равновесия определяем из уравнения стандартной энергии Гиббса:

$$\ln K_p^0 = -\frac{\Delta G_{f, 298 \text{ CuO}}^0}{RT} = \frac{129\,460}{8,31 \cdot 298} = 52,28; \quad K_p^0 = 4,5 \cdot 10^{22};$$

$$\tilde{p}_{\text{O}_2, \text{ равн}} = \left(\frac{1}{K_p^0} \right)^2 = \left(\frac{1}{4,5 \cdot 10^{22}} \right)^2 = 4,9 \cdot 10^{-46},$$

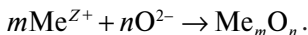
тогда

$$p_{\text{O}_2} = \tilde{p}_{\text{O}_2, \text{ равн}} p^0 = 4,9 \cdot 10^{-46} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 5,0 \cdot 10^{-41} \text{ кПа}.$$

Из условия возможности химической коррозии следует, что при $T = 298$ К медь будет подвергаться такой коррозии при $p_{\text{O}_2} > 5,06 \cdot 10^{-41}$ кПа. Принимая, что в воздухе $p_{\text{O}_2} = 0,213 \cdot 10^5$ Па (содержание $\text{O}_2 \cong 21\%$), а это значительно больше рассчитанного значения, можно сделать вывод о том, что медь будет подвергаться химической коррозии в атмосферном воздухе.

Окисление металла — многостадийный гетерогенный процесс, состоящий из ряда последовательных и параллельных стадий:

- 1) переноса кислорода к поверхности металла или имеющейся на ней оксидной пленки;
- 2) адсорбции кислорода на поверхности металла или оксидной пленки;
- 3) ионизации адсорбированного кислорода;
- 4) перехода ионов металла в оксидную пленку;
- 5) перемещения ионов металла и кислорода в пленку;
- 6) взаимодействия ионов металла с ионизированным кислородом и образования оксидной пленки:



Направление роста толщины пленки (в глубину металла или в сторону газовой среды) определяется соотношением скоростей диффузии ионов металла и кислорода внутри пленки (рис. 21.3).

Если значения скорости сильно различаются, то рост пленки происходит преимущественно в одном направлении.

По толщине пленки принято подразделять на три группы:

тонкие (невидимые), толщина которых от нескольких десятых нанометра до 40 нм;

средние (наблюдаемые как цвета побежалости в процессе нагревания), толщиной 40...500 нм; *толстые* (видимые), толщина которых свыше 500 нм, например, серая окалина на стали.

Если образовавшаяся оксидная пленка препятствует проникновению кислорода к поверхности металла, то она обладает защитными свойствами и способствует пассивности металла. Заметными защитными свойствами могут обладать только сплошные, беспористые пленки с высокой адгезией к металлу.

Возможность образования сплошной оксидной пленки определяется *фактором сплошности Пиллинга — Бедвордса*.

Пленка будет сплошной, покрывающей всю поверхность металла, только при условии, что молярный объем оксида больше объема металла, израсходованного на образование моля оксида. В противном случае пленка оксида не будет сплошной, в ней возможны разрывы и поры.

Фактор сплошности α (табл. 21.2) рассчитывают по уравнению

$$\alpha = \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{мет}}} = \frac{M_{\text{окс}} \rho_{\text{мет}}}{m M_{\text{мет}} \rho_{\text{окс}}},$$

где $M_{\text{окс}}$ — молярная масса оксида; $\rho_{\text{мет}}$ — плотность металла; m — количество атомов металла в молекуле оксида; $M_{\text{мет}}$ — молярная масса металла; $\rho_{\text{окс}}$ — плотность оксида.

Таблица 21.2

Значения фактора сплошности α для некоторых оксидов металлов

Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α
K	K ₂ O	0,45	Fe	FeO	1,77	Ni	NiO	1,65
Mg	MgO	0,79		Fe ₃ O ₄	2,09	Nb	Nb ₂ O ₅	2,61
Al	Al ₂ O ₃	1,31		Fe ₂ O ₃	2,14	W	WO ₃	3,36

Принято считать, что при $1,0 < \alpha < 2,5$ пленка сплошная и обладает защитными свойствами.

Защитные свойства оксидной пленки также определяются характером изменения ее толщины во времени. Рост толщины ок-

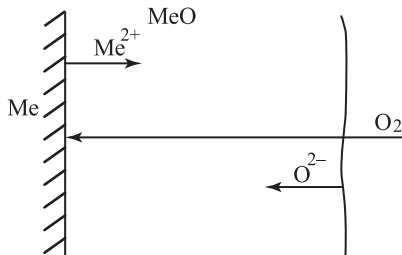


Рис. 21.3. Схема образования оксидной пленки на металле

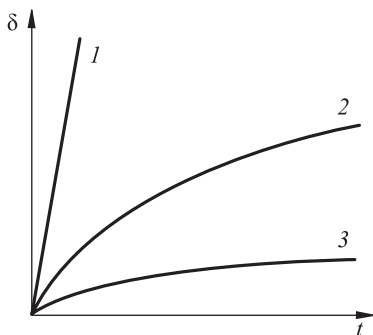


Рис. 21.4. Законы роста оксидной пленки во времени:

1 — линейный; 2 — параболический; 3 — логарифмический

сидной пленки во времени может происходить по линейному, параболическому или логарифмическому законам (рис. 21.4).

Линейный закон роста оксидной пленки ($\delta \sim kt$, где $k = k_c C_0$ — произведение константы скорости химической реакции и концентрации окислителя на поверхности металла) имеет место при окислении на воздухе и в кислороде тех металлов, оксиды которых не удовлетворяют условию сплошности (это щелочные либо щелочноземельные метал-

лы) или являются летучими и частично возгоняются при высокой температуре (например оксид вольфрама WO_3).

Параболический закон ($\delta \sim kt^2$, где $k = 2DC_{O_2}$ — произведение коэффициента диффузии компонента и концентрации кислорода на границе пленки с воздухом) наблюдается у металлов, для которых $\alpha > 1,0$. При окислении образуется сплошная пленка, обладающая хорошими защитными свойствами (у меди, железа, никеля, кобальта в диапазоне температуры 300...1000 °С).

Логарифмическая зависимость ($\delta \sim k \ln t$) роста оксидной пленки проявляется у ряда металлов при уплотнении пленки, характерна для низкой температуры: у алюминия — ниже 300 °С, меди — ниже 100 °С, железа — ниже 400 °С.

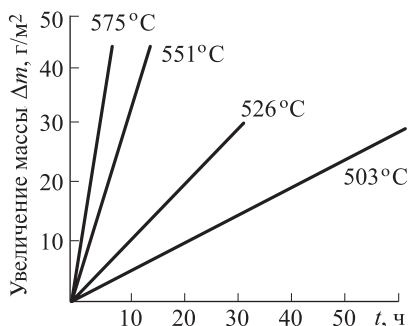


Рис. 21.5. Влияние температуры на скорость коррозии магния

При постоянной температуре лучшими защитными свойствами обладают преимущественно сплошные тонкие пленки, при нагревании — пленки, толщина которых подчиняется логарифмическому закону.

Влияние температуры на окисление металлов весьма значительно, так как увеличивается скорость реакции и может изменяться закон роста пленки на металле (рис. 21.5).

Задания для самостоятельного выполнения

1. Объясните, почему коррозия металлов протекает с большей скоростью в непосредственной близости от промышленных объектов или дорог с интенсивным движением транспорта.

2. Назовите вид коррозии по механизму ее протекания, который наиболее распространен в природе. Ответ аргументируйте.

3. Определите термодинамическую возможность химической коррозии бериллия при следующих значениях температуры, К: 273, 298, 313, 333. Оцените влияние температуры на термодинамическую возможность химической коррозии бериллия. Стандартные термодинамические данные:

Вещество	Be	O ₂	BeO
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	0,0	0,0	–598,73
S_{298}^0 , Дж/(моль · К).....	9,54	205,04	14,14

4. При высокой температуре в газовой смеси H₂ и паров H₂O происходит химическая коррозия стали по следующей схеме (приведены отдельные стадии коррозионного процесса):



В ходе коррозии выделилось 11,2 дм³ CO, 0,56 дм³ CH₄ (н. у.) и образовалось 23,15 г Fe₃O₄. Определите массу разрушенного цемента Fe₃C и окисленного металла.

5. Рассчитайте парциальное давление кислорода O₂, ниже которого газовая коррозия никеля с образованием пленки NiO при стандартной температуре невозможна. Определите значение температуры, выше или ниже которого газовая коррозия в атмосфере O₂ с образованием NiO невозможна. Относительное равновесное парциальное давление O₂ примите равным единице.

6. Установите, возможна ли газовая коррозия железа при стандартных условиях с образованием железной окарины Fe₃O₄. Для ответа используйте термодинамические данные, приведенные в приложении (табл. П1).

7. Вблизи производства серной кислоты и ее продуктов могут образовываться сульфидные пленки на поверхности металлов. Определите температуру, при которой на поверхности меди образуется CuS. При расчете используйте следующие данные:

Вещество	Cu	S	CuS
$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	0,0	0,0	-53,14
S_{298}^0 , Дж/(моль · К).....	33,14	32,55	66,53

8. Оцените защитные свойства оксидной пленки хрома по следующим данным: Cr — плотность $\rho = 7,19$ г/см³, молярная масса $M = 52,0$ г/моль; Cr₂O₃ — $\rho = 4,6$ г/см³, $M = 152,0$ г/моль.

9. Какая пленка оксида — образующаяся на поверхности цинка или бария — обладает лучшими защитными свойствами? Напишите уравнения реакций окисления металлов и рассчитайте фактор сплошности пленки (фактор Пиллинга — Бедвордса). Для ответа воспользуйтесь справочными данными.

10. На поверхности железа в зависимости от температуры могут образовываться оксидные пленки различного состава. Напишите уравнения реакций образования оксидов. Установите, какой оксид — FeO, Fe₂O₃ или Fe₃O₄ — образуется при температуре 600 °С. Какой из указанных оксидов обладает лучшими защитными свойствами? Для ответа используйте термодинамические данные из табл. П1 (см. приложение).

Глава 22. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

22.1. Причины возникновения и механизм электрохимической коррозии

Этот тип коррозии металлов наиболее распространен. Примеры электрохимической коррозии металлов разнообразны: коррозия различных металлоизделий и конструкций (станков, заводского оборудования, мостов, каркасов зданий, транспортных средств) в атмосферных условиях, коррозия металлических корпусов судов, ржавление подземных металлических коммуникаций, коррозионное разрушение емкостей и реакторов в химической промышленности и пр.

Электрохимическая коррозия металлов — самопроизвольное разрушение металлов вследствие электрохимического взаимодействия с окружающей электролитически проводящей средой; при этом процессы окисления металла и восстановления окислителя пространственно разделены.

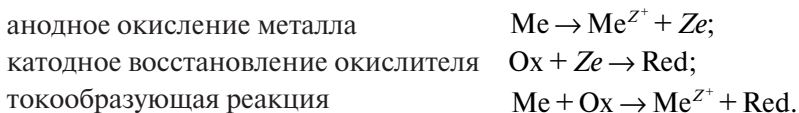
Причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в присутствии растворов электролитов. Поверхность металла неоднородна, при контакте с электролитом разные участки ее приобретают различные значения потенциалов, что приводит к возникновению множества микрогальванических элементов.

Выделяют три основные причины, создающие неоднородность в системе металл — электролит и приводящие к возникновению коррозионных микроэлементов:

- 1) различный химический и фазовый состав металла на поверхности вследствие наличия примесей, образования пленок на ней и др.;
- 2) различная концентрация окислителя (растворенного O_2 или H^+), ионов данного металла в электролите, конденсация влаги на отдельных участках контакта фаз и др.;
- 3) различная температура отдельных участков поверхности металла, различный уровень механических напряжений в одной и той же детали и др.

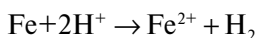
Механизм электрохимической коррозии аналогичен процессам, протекающим в гальванических элементах, различие — в отсутствии внешней цепи. В результате электрохимической коррозии образуются микрокоррозионные элементы. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а перемещаются внутри него от анодных участков к катодным. Это приводит к быстрой поляризации анодных и катодных участков в одном месте и возникновению их в другом.

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженных реакций, протекающих на различных участках поверхности металла:



Здесь Ox — окисленная форма вещества-окислителя, Red — восстановленная форма окислителя.

Например, коррозию железа в кислотной среде можно описать суммарным уравнением



Такая коррозия протекает при водородной деполяризации.

22.2. Понятие о термодинамике электрохимической коррозии

Процесс коррозии является самопроизвольным и при постоянных температуре и давлении сопровождается понижением энергии Гиббса $\Delta_r G_T < 0$, которое эквивалентно электрической энергии ZFE , получаемой при работе коррозионного элемента:

$$-\Delta_r G_T = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 = ZFE.$$

Электродвижущая сила коррозионного элемента равна разности потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}.$$

Окислители, восстанавливающиеся на катодных участках, являются *деполяризаторами*, поскольку поступление окислителя к катодным участкам приводит к нарушению равновесия и возобновлению коррозии. Наиболее часто встречающимися деполяризаторами являются растворенные в воде молекулы газов O_2 , Cl_2 , ионы H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- и др.

В реальных условиях электрохимической коррозии окислителями чаще всего выступают растворенный в воде O_2 и H^+ в случае кислотной реакции электролита.

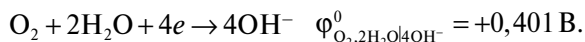
Различают два вида катодной деполяризации: кислородную и водородную.

Кислородная деполяризация отвечает электрохимической коррозии в *азрированной* (содержащей растворенный O_2) *среде*, имеющей нейтральную, слабощелочную или кислотную реакцию.

Потенциал электрода в общем виде вычисляют по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox}|\text{Red}} = \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (22.1)$$

В *нейтральной* или *слабощелочной азрированных средах* ($\text{pH} \geq 7$) кислородная деполяризация протекает по уравнению



В *кислотной азрированной среде* ($\text{pH} \leq 7$) кислородная деполяризация протекает по уравнению



Потенциал кислородного электрода зависит от рН среды и относительного парциального давления кислорода:

$$\varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}|\text{4OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}|\text{4OH}^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4}. \quad (22.2)$$

Уравнение (22.2) можно преобразовать, выразив активность гидроксид-ионов a_{OH^-} через ионное произведение воды $K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$, введя водородный показатель среды $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ и приняв $T = 298 \text{ K}$:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}|\text{4OH}^-} &= \varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}|\text{4OH}^-}^0 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{4} \lg \tilde{p}_{\text{O}_2} + 0,828 = \\ &= 0,401 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{4} \lg \tilde{p}_{\text{O}_2} + 0,828 = 1,229 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{4} \lg \tilde{p}_{\text{O}_2}. \end{aligned}$$

В результате преобразований общее уравнение для вычисления потенциала кислородного электрода имеет вид

$$\varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}|\text{4OH}^-} = 1,229 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{4} \lg \tilde{p}_{\text{O}_2}. \quad (22.3)$$

Принимая парциальное давление кислорода равным стандартному давлению, уравнение (22.3) можно упростить:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}|\text{4OH}^-} &= 1,229 - 0,059 \text{pH}, \\ \varphi_{\text{O}_2, 4\text{H}^+|\text{2H}_2\text{O}} &= 1,229 - 0,059 \text{pH}. \end{aligned} \quad (22.4)$$

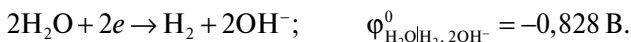
Потенциал кислородного электрода для аэрированной среды независимо при любом значении рН, рассчитывается по одному и тому же уравнению (22.4).

Электрохимическая коррозия с *водородной деполяризацией* протекает в кислотной среде или деаэрированной нейтральной либо слабощелочной среде:

кислотная среда, $\text{pH} \leq 7$



нейтральная или слабощелочная среда, $\text{pH} \geq 7$



Потенциал водородного электрода также зависит от рН среды и относительного парциального давления водорода:

$$\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} - \frac{0,059}{2} \lg \tilde{p}_{\text{H}_2}. \quad (22.5)$$

Принимая парциальное давление водорода равным стандартному давлению и заменяя активность ионов водорода величиной рН, потенциал водородного электрода в деаэрированной среде рассчитывают по уравнению

$$\varphi_{2H^+|H_2} = -0,059 \text{ рН}. \quad (22.6)$$

Численные значения потенциалов кислородного и водородного электродов при разных рН приведены в табл. 22.1.

Таблица 22.1

Потенциалы кислородного и водородного электродов

Катодная реакция	Полуреакция	Расчетное уравнение	Значения φ при разных рН		
			рН = 0	рН = 7	рН = 14
Кислородная деполяризация	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	$\varphi = 1,229 - 0,059 \text{ рН}$	1,229	0,816	0,403
	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$				
Водородная деполяризация	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	$\varphi = -0,059 \text{ рН}$	0	-0,413	-0,826
	$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$				

Анализируя уравнения (22.3)–(22.6), можно сделать следующий вывод: потенциалы кислородного электрода (*a*) и водородного электрода (*б*) линейно увеличиваются с уменьшением рН раствора (рис. 22.1).

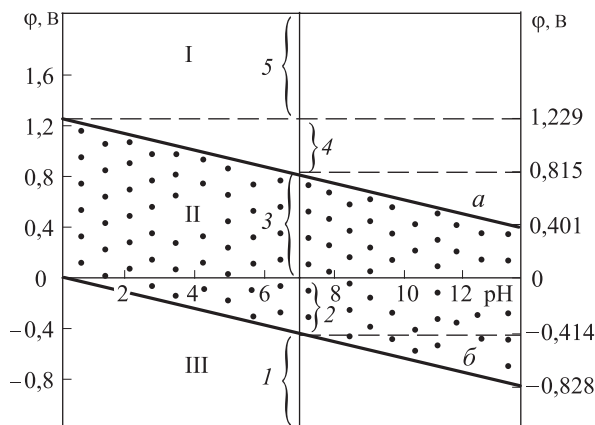
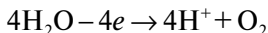


Рис. 22.1. Зависимость потенциалов кислородного и водородного электродов от рН:

металлы: 1 — неустойчивые; 2 — низкой стабильности; 3 — средней стабильности; 4 — высокой стабильности; 5 — полной стабильности

На диаграмме Пурбе (см. рис. 22.1) линия *a* соответствует равновесию воды с продуктом ее окисления — кислородом:

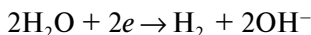
в области I вода окисляется



$$\varphi = 1,229 - 0,059 \text{ pH};$$

линия *b* соответствует равновесию воды с продуктом ее восстановления — водородом:

в области III вода восстанавливается



$$\varphi = -0,059 \text{ pH};$$

в области II вода термодинамически устойчива.

22.3. Термодинамическая устойчивость металлов в водной среде

Для оценки термодинамической устойчивости металлов в водной среде значения их стандартных потенциалов сравнивают с потенциалами водородного и кислородного электродов при данном значении pH раствора.

По термодинамической устойчивости в воде (pH = 7) металлы подразделяют на пять групп (см. рис. 22.1):

1) термодинамически нестабильные ($\varphi^0 < -0,41 \text{ В}$), например такие металлы, как натрий, магний, алюминий, корродируют в среде, не содержащей кислорода или других окислителей, окислителем для них является вода;

2) низкой термодинамической стабильности ($-0,414 < \varphi^0 < 0,0 \text{ В}$), например никель, олово, свинец, которые устойчивы в нейтральной среде в отсутствие кислорода;

3) средней термодинамической стабильности ($0,0 < \varphi^0 < 0,814 \text{ В}$), например медь, серебро, устойчивые в нейтральной и кислой среде в отсутствие кислорода и других окислителей;

4) высокой термодинамической стабильности ($0,814 < \varphi^0 < 1,23 \text{ В}$), например платина, палладий, устойчивые в нейтральной среде в присутствии кислорода;

5) практически полной термодинамической стабильности ($\varphi^0 > 1,23 \text{ В}$), например золото, некоторые сплавы, устойчивые в нейтральной и кислотной среде в присутствии кислорода, могут подвергаться коррозии в растворах, содержащих кислород и комплексообразователи, например CN^- для золота и МПГ.

М. Пурбе предложил представлять электрохимическое и коррозионное поведение металлов в водных средах в виде термодинамических диаграмм состояния в координатах потенциал — рН. Такие диаграммы составлены для большинства металлов. Они наглядно показывают области потенциалов и рН, при которых металл термодинамически устойчив либо может реагировать, образуя ионы, оксиды или комплексные соединения, что позволяет подобрать способ защиты.

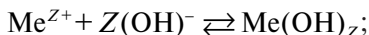
При построении диаграмм учитывают три типа равновесий в системе металл — вода:

1) равновесный обмен электрическими зарядами между металлом и его ионами

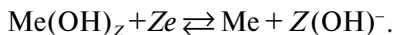


зависящий не от рН, а только от потенциала (линии, которые характеризуют этот процесс, параллельны оси рН);

2) ионно-молекулярное равновесие, не связанное с потенциалом и зависящее только от величины рН (на диаграмме Пурбе ему отвечают линии, параллельные оси потенциалов):



3) равновесие, которое зависит как от потенциала, так и от pH:



Потенциал такого электрода определяется уравнением Нернста, линия равновесия имеет наклон относительно обеих осей. В качестве примера рассмотрим *диаграмму Пурбе* для системы $\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$, приведенную на рис. 22.2.

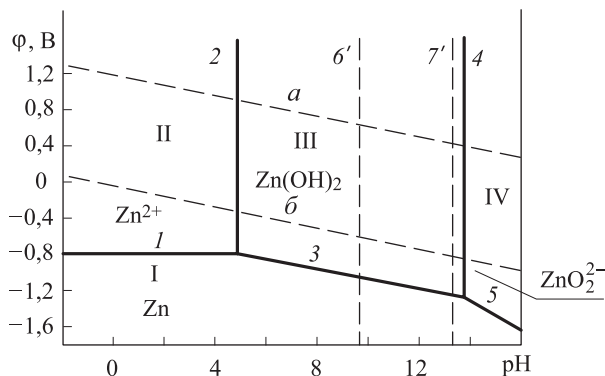


Рис. 22.2. Диаграмма «потенциал — рН» для системы $Zn - H_2O$

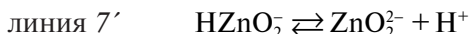
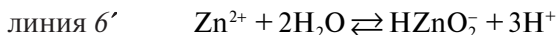
Линия 1 отвечает электрохимическому равновесию



и потенциалу цинка, зависящему от активности ионов цинка a :

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg a = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg a.$$

Линии 2, 4, 6', 7' отвечают химическим равновесиям, положение которых на диаграмме определяется величиной pH, рассчитываемой из значения константы равновесия:



Линии 3 и 5 отвечают электрохимическому равновесию, потенциал цинка зависит от величины pH:



В области I, расположенной ниже линий 1—3—5, цинк не подвергается коррозии, он защищен катодным потенциалом, наложенным извне.

В области II цинк интенсивно корродирует; в области III скорость коррозии замедляется из-за частичной пассивации продуктом коррозии — малорастворимым в воде $\text{Zn}(\text{OH})_2$; в области IV скорость коррозии возрастает вследствие амфотерности $\text{Zn}(\text{OH})_2$, переходящего в виде ионов ZnO_2^{2-} в раствор. Для защиты цинка от коррозии в слабощелочной среде в областях II и III требуется наложение более низкого катодного потенциала ($\varphi < -1,6$ В).

22.4. Примеры коррозии металлов

Рассмотрим некоторые примеры электрохимической коррозии металлов.

Коррозия железа под каплями воды (рис. 22.3) вызвана неоднородностью коррозионной среды вследствие неравномерной аэрации капли, обусловлен-

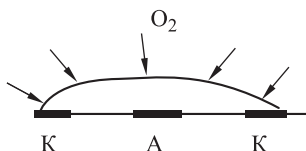
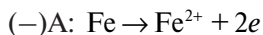
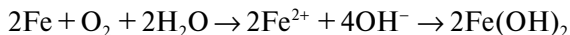


Рис. 22.3. Коррозия железа под каплями воды

ной неодинаковым доступом O_2 к поверхности металла. По краям капли, где толщина ее меньше, концентрация O_2 на поверхности металла выше, чем по центру капли. Это приводит к образованию концентрационного гальванического элемента, в котором центральная часть смоченной поверхности металла является анодным участком (А) и подвергается разрушению, а периферическая (в виде кольца) — катодным (К), на котором протекает процесс восстановления растворенного O_2 :



токообразующая реакция:



После высыхания капли в ее центре обнаруживается углубление, а иногда даже отверстие для тонких пластин. Такие процессы часто наблюдаются при атмосферной и почвенной коррозии железных и стальных изделий — точечная коррозия, переходящая в питтинг.

Коррозия при контакте двух металлов — наиболее распространенный случай электрохимической коррозии, поскольку часто в одном узле сочетаются детали из разных металлов. Рассмотрим коррозию двух листов железа, соединенных медными заклепками во влажном воздухе (рис. 22.4). Возникает коррозионный гальванический элемент, электролитом является вода с $pH = 7$, в которой растворен кислород:

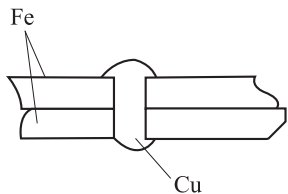
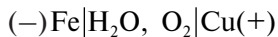
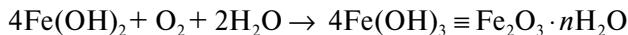


Рис. 22.4. Коррозия в контактах



Процессы, протекающие на аноде и катоде, аналогичны приведенным выше.

Под действием атмосферного кислорода образующийся на поверхности железа малоустойчивый беловато-зеленоватый гидроксид железа (II) становится бурым в результате дальнейшего его окисления до гидроксида железа (III), образуя ржавчину:



Образованная рыхлая оксидная пленка на железе свободно пропускает к поверхности металла кислород воздуха, а также другие газы и пары воды, в конечном итоге железо разрушается.

Коррозии под действием блуждающих токов, так называемой *электрокоррозии*, подвергаются подземные сооружения во влажных почвах, в частности трубопроводы. Источником блуждающих токов могут быть различные системы, работающие на постоянном токе: рельсы электропоездов, сварочные аппараты, электролизеры, станции катодной защиты и т. д. (рис. 22.5).

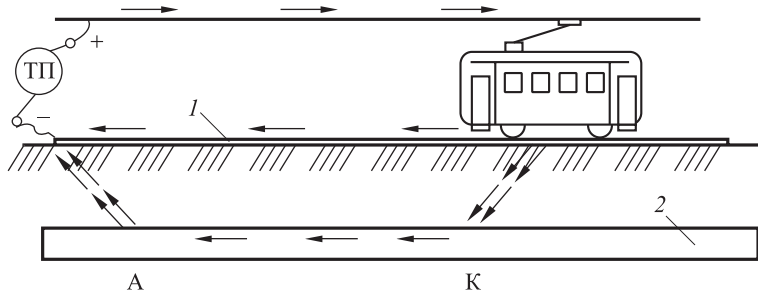


Рис. 22.5. Коррозия под действием блуждающих токов

Электрический ток от положительного полюса генератора ТП (см. рис. 22.5) поступает на контактный провод и через него — в двигатель вагона, затем по рельсам 1 возвращается к отрицательному полюсу генератора. Однако из-за большого электрического сопротивления рельсовых путей, а также плохой их изоляции от земли часть тока не достигает отрицательного полюса генератора и стекает в землю. Встречая на своем пути трубопровод, блуждающие токи проходят по трубе, в какой-то зоне сходят с оболочки в землю и протекают к рельсу, чтобы возвратиться к другому полюсу генератора. Участок трубопровода, где блуждающие токи входят в его оболочку из земли, называют катодной зоной, а где они выходят из кабеля в землю — анодной зоной, в которой возможно даже образование сквозных отверстий. Радиус действия блуждающих токов может достигать десятков километров от токонесущих конструкций.

Пример 22.1. Расчет ЭДС коррозионного элемента, приведенного на рис. 22.4, подтвердите возможность коррозии железа при $T = 298\text{ К}$ и стандартном давлении. Примите относительную активность ионов Fe^{2+} равной 10^{-6} .

Решение. Стандартные электродные потенциалы железа и меди имеют следующие значения:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}.$$

В гальванической паре Fe — Cu анодом является железо как металл с меньшим значением стандартного электродного потенциала (более активный).

Вычисляем потенциал анода по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} &= \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} = \\ &= -0,440 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = -0,440 - 0,177 = -0,617 \text{ В}, \end{aligned}$$

затем — потенциал кислородного электрода:

$$\varphi_{\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}|\text{OH}^-} = 1,229 - 0,059 \text{ pH} = 1,229 - 0,059 \cdot 7 = 0,816 \text{ В}$$

и ЭДС коррозионного элемента:

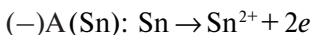
$$E = \varphi_{\text{Ок}} - \varphi_{\text{Ред}} = \varphi_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}|\text{OH}^-} - \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = 0,816 - (-0,617) = 1,433 \text{ В}.$$

Поскольку $E > 0$, то железо подвергается коррозии.

Пример 22.2. Образец меди, частично покрытой оловом, подвергается коррозии в природной воде ($\text{pH} = 8,1$) при температуре 298 К и стандартном давлении. С какой деполяризацией — кислородной или водородной — может протекать процесс коррозии? Относительную активность ионов корродирующего металла примите равной 10^{-6} . Стандартные электродные потенциалы:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}.$$

Решение. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов Cu и Sn, определяем, что коррозии будет подвергаться металл покрытия — Sn, являющийся в гальванической паре Cu — Sn анодом:

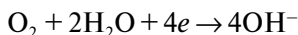


Вычисляем потенциал анода по уравнению Нернста:

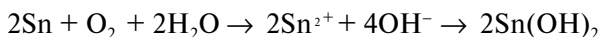
$$\varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}} = \varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Sn}^{2+}} = -0,136 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = -0,313 \text{ В}.$$

На медном катоде в слабощелочной среде могут протекать различные реакции:

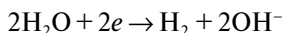
при кислородной деполяризации



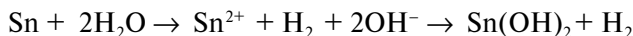
в этом случае токообразующая реакция имеет вид



при водородной деполяризации



тогда токообразующая реакция принимает вид



Вычисляем потенциал кислородного электрода по уравнению (22.4):

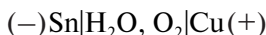
$$\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} = 1,229 - 0,059\text{pH} = 1,229 - 0,059 \cdot 8,1 = +0,751 \text{ В}$$

и водородного электрода по уравнению (22.6):

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2} = -0,059\text{pH} - 0,059 \cdot 8,1 = -0,478 \text{ В}.$$

Для соответствующих схем коррозионных элементов определяем их ЭДС и энергию Гиббса $\Delta_r G_T$:

при кислородной деполяризации



$$E_1 = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}} = 0,751 - (-0,313) = 1,064 \text{ В},$$

$$\Delta_r G_{T1} = -ZFE_1 = -4 \cdot 96500 \cdot 1,064 \cdot 10^{-3} = -410,70 \text{ кДж};$$

при водородной деполяризации



$$E_2 = \varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}} = -0,478 - (-0,313) = -0,165 \text{ В},$$

$$\Delta_r G_{T2} = -ZFE_2 = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,165) \cdot 10^{-3} = +31,85 \text{ кДж}.$$

Коррозия меди с оловянным покрытием (так называемой луженой меди) в природной воде с $\text{pH} = 8,1$ может протекать только с кислородной деполяризацией, поскольку для водородной деполяризации $E_2 < 0$ и $\Delta_r G_{T2} > 0$.

22.5. Элементы кинетики электрохимической коррозии

Скорость электрохимической коррозии зависит от внутренних и внешних факторов, приводящих к поляризации электродов и тем самым к замедлению процесса. К внутренним факторам относятся: химический состав, структура металла, состояние поверхности и др.

Внешние факторы определяются природой и свойствами коррозионной среды и ее параметрами (температурой, давлением, скоростью движения среды и т. д.). В некоторых случаях самые незначительные изменения одного из факторов приводят к резкому ускорению или замедлению коррозии.

Электрохимическая коррозия, как было указано, представляет собой совокупность двух сопряженно протекающих гетерогенных процессов: анодного окисления металла и катодного восстановления окислителя. Каждый из этих процессов является многостадийным, причем одна из стадий может быть лимитирующей. Поскольку катодный и анодный процессы протекают сопряженно, то замедление одного из них тормозит другой. Таким образом, общая скорость коррозии будет определяться скоростью лимитирующей стадии либо катодного (катодный контроль), либо анодного процесса (анодный контроль).

Лимитирующими стадиями коррозии, как правило, являются катодные процессы, которые протекают с кислородной или водородной деполяризацией.

При кислородной деполяризации катодное восстановление кислорода лимитируется скоростью его диффузии к поверхности металла. Поскольку растворимость кислорода в воде при атмосферных условиях невелика (при 25 °С и $p_{O_2} = 21$ кПа растворено $2,6 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³), реакция протекает с концентрационной поляризацией, которая уменьшается при перемешивании раствора, что приводит к увеличению скорости коррозии. Скорость диффузии с кислородной деполяризацией достигает максимального значения при температуре 70...80 °С. Это обусловлено увеличением коэффициента диффузии O_2 и уменьшением его растворимости в воде при повышении температуры. Изменение состава катодных участков мало влияет на скорость коррозии с кислородной деполяризацией, поскольку перенапряжение O_2 невелико, поэтому степень чистоты металла практически не имеет значения при этом виде коррозии.

При водородной деполяризации скорость процесса определяется либо скоростью восстановления ионов H^+ , либо рекомбинацией его атомов в молекулу. Скорость катодного выделения H_2 возрастает как с повышением температуры, так и с увеличением концентрации H^+ . На скорость этого процесса влияет также и природа катодных участков, поскольку выделение H_2 может происходить со значительным перенапряжением. Чем выше перенапряжение, тем меньше скорость выделения H_2 и ниже скорость коррозии металла, и наоборот, чем ниже перенапряжение, тем выше скорость выделения H_2 и, соответственно, коррозии. Выделение H_2 на таких металлах, как свинец, цинк, кадмий, ртуть, протекает со значительным перенапряжением, поэтому присутствие их в составе сплава либо не изменяет скорости коррозии основного металла, либо снижает ее. Каталитическим действием на катодное выделение H_2 обладают платина, кобальт, никель, на которых перенапряжение выделения H_2 мало. Таким образом, скорость коррозии с водородной деполяризацией может быть замедлена путем снижения температуры, удаления из металла катализирующих катодный процесс примесей, уменьшения концентрации H^+ , изоляции поверхности металла. Перемешивание раствора практически не оказывает влияния на скорость катодного выделения H_2 .

Электропроводность и активную концентрацию ионов, участвующих в процессе, определяет состав электролита. Если ионы электролита способны разрушать пассивную оксидную пленку на поверхности металла и тем самым понижать его электродный потенциал, то они ускоряют коррозионный процесс. Типичными депассиваторами металлов являются ионы Cl^- , Br^- , I^- , а также H^+ . Для металлов, образующих на поверхности амфотерные оксиды, такое же значение имеют ионы OH^- .

По зависимости скорости электрохимической коррозии от pH раствора все металлы, согласно данным А.Я. Шаталова, можно подразделить на пять групп, которые соответствуют термодинамической устойчивости металлов:

- 1) с высокой коррозионной стойкостью, скорость их коррозии не зависит от pH (Au, Pt, Ag);
- 2) малостойкие в кислотных, недостаточно стойкие в нейтральных и коррозионно-стойкие в щелочных растворах; их гидроксиды растворяются в кислотах, но малорастворимы в щелочах (Mg, Mn, Fe);
- 3) неустойчивые в кислотных, но коррозионно-стойкие в щелочных средах вследствие высоких защитных свойств оксидных и гидроксидных пленок (Ni, Co, Cd);

4) коррозионно-стойкие в кислотных, но неустойчивые в щелочных растворах, что обусловлено кислотным характером их защитных пленок (Ta, Mo, W);

5) коррозионно-стойкие в нейтральном растворе, неустойчивые как в кислотных, так и в щелочных растворах, что обусловлено амфотерными свойствами их оксидных и гидроксидных пленок, растворимых в кислотах и щелочах (Zn, Al, Sn, Bi, Cu).

Для каждого металла характерно определенное значение pH растворов, при котором скорость коррозии минимальна: для Al $\text{pH} = 7$; для Zn — 10; для Cu — 11; для Fe — 14.

Кривые зависимости скорости коррозии металлов от pH среды представлены на рис. 22.6.

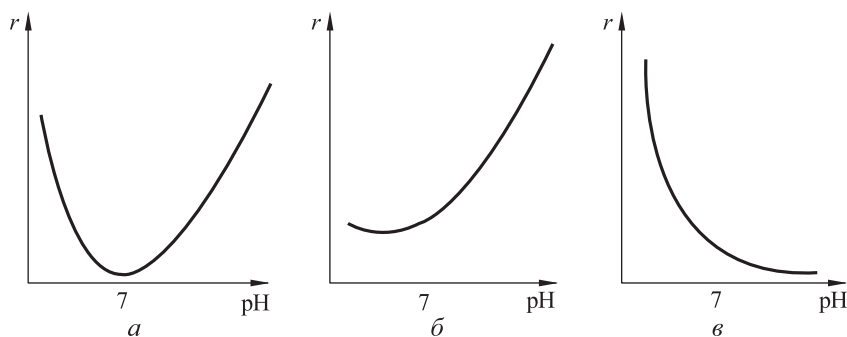


Рис. 22.6. Зависимость скорости коррозии r металлов от pH среды:

a — амфотерные; $б$ — оксиды металлов имеют кислотный характер; $в$ — оксиды металлов имеют основной характер

Зависимость скорости коррозии металлов от pH растворов может быть осложнена образованием труднорастворимых защитных пленок (например PbSO_4 на свинце в H_2SO_4) или пассивированием железа в концентрированной HNO_3 .

Задания для самостоятельного выполнения

1. На поверхности закисленной почвы садового участка находятся железные трубы со вставленными медными кранами. Что будет подвергаться коррозии — труба или кран? Объясните, почему. Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

2. Дамасские мастера для снятия окалины и ржавчины с «дамасской стали» пользовались растворами H_2SO_4 с добавлением пивных дрожжей, муки, крахмала. Эти примеси не позволяли кис-

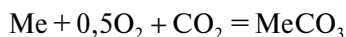
лоте действовать на оружейный металл, в результате растворялись только окалина и ржавчина. Напишите уравнения процессов коррозии стали в H_2SO_4 без добавок.

3. Определите температуру, выше или ниже которой невозможно в результате атмосферной коррозии образование на поверхности меди пленки гидрокарбоната при стандартном давлении. Справочные данные приведены в приложении (см. табл. П1).

4. Латунь (сплав Zn и Cu) подвергается коррозии в морской воде ($\text{pH} = 8,1$). Напишите уравнения катодного и анодного процессов и суммарное уравнение реакции. Рассчитайте ЭДС и изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ коррозионного элемента, приняв активность ионов корродирующего металла равной 0,001. Составьте схему коррозионного элемента. Стандартные потенциалы меди и цинка:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}.$$

5. Определите, будут ли металлы — Mg, Fe, Pb — покрываться пленкой карбоната при стандартных условиях, если процесс описывается уравнением



При вычислениях используйте значения энергии Гиббса:

Вещество....	Mg	Fe	Pb	O_2	CO_2	MgCO_3	FeCO_3	PbCO_3
$\Delta_r G_{f,298}^0$, кДж/моль...	0,0	0,0	0,0	0,0	-394,38	-1012,15	-665,09	-625,87

Ответ подтвердите термодинамическим расчетом. Расположите металлы в порядке возрастания устойчивости к коррозии в данных условиях.

6. Возможно ли протекание коррозии олова в деаэрированной среде с $\text{pH} = 9,0$ и относительной активностью ионов Sn^{2+} , равной 10^{-4} , при стандартном давлении и температуре $T = 298 \text{ К}$? При ведите уравнения электродных процессов.

7. Рассчитайте потенциал никеля, подвергающегося коррозии при температуре $T = 25^\circ\text{C}$, если продуктами коррозии являются водород и гидроксид никеля (II), произведение растворимости которого $\text{PR} = 1,6 \cdot 10^{-14}$. Напишите уравнения протекающих процессов.

8. В результате атмосферной коррозии высокопрочного сплава алюминия, содержащего цинк (5...9 %), выделилось $0,068 \text{ дм}^3 \text{ O}_2$,

измеренного при н. у. Определите массу алюминия, перешедшего в раствор. Приведите уравнения электродных процессов.

9. Значение силы блуждающих токов вблизи железных дорог составляет 10 А⁸. Предложите схему коррозии свинцового кабеля в нейтральной среде, запишите уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите массу свинцового кабеля, который подвергнется разрушению в результате коррозии, вызванной блуждающими токами указанной силы в течение года.

10. Историки считают, что одной из причин гибели Римской империи было использование древними римлянами свинцовых труб для водопровода и посуды. Отравление свинцом происходит медленно по мере накопления его в организме. Свинцовое отравление римлян подтверждается результатами анализа их останков⁹. Обсудите возможность растворения свинца в воде (pH = 7), зная стандартные электродные потенциалы свинца и кислорода соответственно:



Глава 23. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

23.1. Основные способы защиты металлов от коррозии

Процессы коррозии металлов приводят к существенным экономическим потерям. Связано это не столько со стоимостью металла, разрушенного в процессе коррозии, сколько с убытками в результате временного прекращения функционирования металлоконструкций, со стоимостью ремонтных работ, затратами на предотвращение аварий, в некоторых случаях недопустимых с точки зрения экологической безопасности. Однако можно значительно сократить коррозионные потери благодаря рациональному использованию на практике накопленных знаний о коррозионных процессах и методах защиты от коррозии.

⁸ Сиверин Ю.М., Тихонов Г.П. Курс общей химии: учеб. пособие. М.: Альтаир; МГАВТ, 2004. 170 с.

⁹ Зайцев О.С. Неорганическая химия: учебник для 10 (11) классов общеобразовательных учреждений с углубленным изучением предмета на профильном уровне. М.: АСТ-ПРЕСС; Школа, 2006. 433 с.

Защита металлов от коррозии — это комплекс мероприятий, закладываемый на стадии конструирования, осуществляемых в процессе изготовления и проводимых в ходе эксплуатации различных машин и конструкций. В связи с этим защиту можно осуществлять путем воздействия либо на материал, либо на конструкцию, либо на саму коррозионную среду.

Выбор способа защиты определяется его эффективностью и экономической целесообразностью.

Условно выделяют следующие направления защиты:

- 1) рациональное конструирование;
- 2) повышение коррозионной стойкости металлов и сплавов;
- 3) снижение коррозионной активности среды;
- 4) создание изолирующих слоев;
- 5) применение электрохимической защиты.

Рациональное конструирование заключается в правильном выборе конструкционных материалов, их сочетания в различных изделиях, в разработке оптимальных конструкций, обеспечивающих отсутствие щелей и зазоров, минимальное количество контактов разнородных металлов, а также мест скопления влаги, которая способствует развитию коррозии.

Повышение коррозионной стойкости конструкционных материалов достигается за счет разработки и использования разнообразных металлических и неметаллических материалов. Одним из эффективных методов защиты металлов является их легирование, рассмотренное далее в разд. 23.2. Снижению вероятности возникновения коррозии способствует замена металлов на *неметаллические конструкционные материалы*. Среди них можно выделить следующие неорганические силикатные материалы: цементы и бетоны, кварцевое стекло, ситаллы и шлакоситаллы, базальтовое или диабазовое каменное литье, различные керамические материалы.

Снижение коррозионной активности среды направлено на снижение концентрации веществ, вызывающих или ускоряющих коррозионный процесс, а также применение специальных веществ, существенно замедляющих коррозию, — ингибиторов коррозии. В некоторых производствах при высокотемпературной обработке металлов используется *создание защитных атмосфер*, для чего применяются вакуум или искусственные защитные атмосферы из инертных газов (аргона, гелия, азота и др.). Примером может служить сварка титана в атмосфере аргона.

Создание изолирующих слоев заключается в изоляции поверхности металла от агрессивной среды. В качестве защитных покрытий применяются *металлические и неметаллические покрытия*. Для металлических покрытий, как правило, используют цинк, алюминий, никель, олово, свинец, медь, реже — кадмий, серебро, золото и др.

В качестве *неметаллических покрытий* применяют жаростойкие эмали, значение которых сводится к изоляции металла от окружающей среды. Часто используют *силикатные эмали*, состоящие из смеси оксидов кремния, кальция, магния. Все большее распространение получают *органические полимерные материалы*, имеющие низкую плотность, устойчивость к атмосферным условиям, растворам солей, кислот и щелочей. На их основе разработаны композиционные пластические массы, например углепластики, армированные углеродным волокном.

Электрохимические методы защиты металлов и сплавов основаны на изменении электродных потенциалов до значений, при которых скорость электрохимической коррозии минимальна. Такая защита эффективна в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью.

23.2. Повышение коррозионной стойкости металлов и сплавов

Для защиты от газовой коррозии необходимо повышать жаростойкость и жаропрочность металлов. К основным методам защиты от газовой коррозии относятся: создание коррозионно-стойких материалов и защитных атмосфер, применение защитных покрытий.

Для получения жаростойких (устойчивых к высокотемпературной газовой коррозии) и жаропрочных (сохраняющих механические свойства при высоких температурах) сплавов применяют легирование.

Легирование осуществляется путем введения в металл или сплав компонентов, которые, образуя на поверхности защитные слои, способствуют пассивации металла. Различают объемное и поверхностное легирование.

Объемное легирование осуществляют на стадии выплавки сплава путем введения в шихту хрома, никеля, алюминия, титана, кремния и других компонентов, которые окисляются кислородом воздуха и образуют на поверхности сплава смешанные оксидные слои

со структурой шпинели $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$, препятствующие дальнейшему проникновению кислорода к поверхности металла.

Часто используют термодиффузионные металлические покрытия, полученные путем диффузионного поверхностного насыщения металла при высоких температурах легирующими компонентами: алюминиевыми (термоалитирование), хромовыми (термохромирование), кремниевыми (термосилицирование). Термодиффузионные покрытия дают экономию легирующего элемента, относительно легко образуются, являются достаточно эффективными.

Поверхностному легированию подвергают уже готовые изделия, обрабатывая их потоком ионов легирующих компонентов, которые встраиваются в кристаллическую решетку металла и образуют оксидные слои со структурой шпинели.

Среди металлических коррозионно-стойких конструкционных материалов следует выделить легированные стали, прежде всего нержавеющие — хромистые (13...30 % Cr), хромоникелевые (до 10...12 % Ni), хромоникельмолибденовые и др., а также цветные металлы (Cu, Ti, Zr) и сплавы на их основе. Одним из лучших жаростойких и жаропрочных материалов является сплав, содержащий 20 % Cr и 80 % Ni. Высокой жаропрочностью обладают сплавы, содержащие алюминий и кремний, например: 30 % Cr; 5 % Al; 0,5 % Si. Этот сплав устойчив на воздухе до температуры 1300 °C. При высокой температуре Cr, Al, Si образуют плотные защитные пленки оксидов.

23.3. Снижение коррозионной активности среды

Наиболее распространенный вид коррозии — электрохимическая. Как в промышленных, так и природных условиях такая коррозия протекает в электропроводящих средах — воде, водных растворах кислот, щелочей и солей в атмосфере и почве.

При электрохимической коррозии обработка коррозионной среды сводится к удалению деполяризаторов — растворенного O_2 и ионов H^+ — или применению ингибиторов, снижающих скорость коррозии.

Удаление кислорода из водной среды может быть обеспечено пропусканием ее через фильтры, наполненные металлической стружкой, связывающей растворенный кислород, например стружкой титана или железа, а также обработкой некоторыми реагента-

ми, например сульфитами ($2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$) или гидразином ($\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Термическая деаэрация основана на зависимости растворимости газов от температуры и от их парциального давления. Воду, нагретую до кипения, противотоком пару подают в колонну деаэратора, в котором осуществляется их максимальный контакт, вследствие чего из нее испаряются кислород и часть других растворенных газов.

Сорбционное обескислороживание воды осуществляется пропуском ее через ионообменную колонну, заполненную ионообменной смолой, в состав которой входят вещества, быстро вступающие в реакцию с кислородом, — сульфиты металлов, гидроксиды железа (II), марганца (II) и др.

В качестве *защитных атмосфер* обычно применяют газовые смеси: $\text{N}_2 - \text{CO} - \text{H}_2$; $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ и др.

Снижение концентрации ионов водорода достигается нейтрализацией среды щелочами, содой, известью:



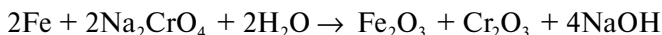
Особенно эффективно использование *ингибиторов коррозии*, которые не только применяют самостоятельно, но и вводят в краски, масла, смазки, полимерные покрытия, охлаждающие жидкости и т. д.

В качестве ингибиторов применяют как *неорганические соединения*, например фосфаты, силикаты, хроматы, нитриты, так и различные органические соединения, содержащие полярные группы (амины, меркаптаны, органические кислоты).

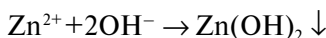
По *механизму действия* различают такие ингибиторы коррозии:

- анодные,
- катодные,
- смешанные (экранирующие).

К *анодным ингибиторам* относятся вещества, обладающие окислительными свойствами (хроматы, дихроматы, нитриты и др.). На поверхности металла они образуют тонкие оксидные слои, тормозящие анодные процессы перехода металла в раствор и сокращающие площадь анодной поверхности. Так, защитная оксидная пленка на железе, состоящая из Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , образуется по реакции



К катодным ингибиторам относятся вещества, обладающие восстановительными свойствами, способные тормозить отдельные стадии катодного процесса. Например, в процессах, идущих с кислородной деполяризацией, ингибирующее действие будут оказывать соединения цинка (ZnCl_2 , ZnSO_4) или соединения кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, которые с ионами гидроксидов в прикатодном пространстве образуют нерастворимые соединения, осаждающиеся на стенках защищаемой конструкции и блокирующие катодные участки:



Применяют также соединения, повышающие перенапряжение водорода на катоде, например, при использовании соединений мышьяка вначале на катоде разряжается ион As^{3+} , а затем ион H^+ , что приводит к значительному сокращению скорости коррозии (рис. 23.1).

Ингибиторы коррозии экранирующего действия, адсорбируясь на металле, образуют адсорбированную защитную пленку из нерастворимых продуктов и тормозят скорость анодного и катодного процессов примерно в одинаковой степени. Это, как правило, органические вещества, содержащие полярные группы OH^- , NO_2^- , NH_2^- и др.

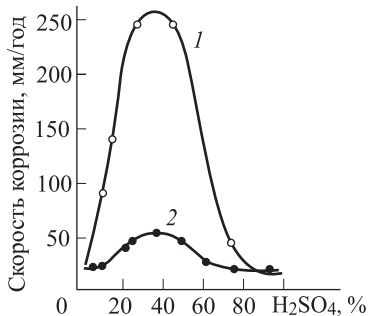


Рис. 23.1. Скорость коррозии стали:

1 — H_2SO_4 ; 2 — $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{As}$

23.4. Создание изолирующих слоев

Для эффективной изоляции поверхности металла от агрессивной среды защитное покрытие должно быть сплошным, малопроницаемым, иметь высокую прочность сцепления с металлом (хорошую адгезию) и близкое к металлу значение коэффициента теплового расширения. Покрытия используются также для предупреждения износа деталей, восстановления их размеров и для декоративной отделки.

Все защитные покрытия подразделяют на металлические, неметаллические, неорганические.

Металлические покрытия используют для защиты легко корродирующего металла тонким сплошным слоем другого металла или сплава, более стойкого в данных условиях эксплуатации, а также в целях повышения твердости, электропроводности, придания красивого внешнего вида. Для этого также используют хром, никель, цинк, олово, алюминий, кадмий и другие металлы.

Способы нанесения металлических покрытий:

- электрохимическое осаждение (*гальванический метод*);
- термомеханический метод (*плакирование* — совместное прокатывание листов защищаемого и защищающего металлов между вальками);
- распыление расплавленного металла с помощью газовой струи (*металлизация*);
- диффузионное насыщение поверхности металла атомами легирующих компонентов (*термодиффузионный метод*);
- погружение в расплавленный металл (*«горячий метод»*);
- восстановление ионов металлов из растворов их солей (*химический метод*).

Рассмотрим некоторые примеры применения материалов с металлическими покрытиями. Железо с оловянным покрытием, получаемым из расплава, называют луженым, а с покрытием, нанесенным электроосаждением, — электролитической белой жстью. Последняя широко используется при изготовлении тары для жидких и твердых пищевых продуктов. Сталь со свинцовым покрытием, содержащим для улучшения адгезии до 30 % Sn, называют луженой жстью и используют при кровельных работах.

Цинковые покрытия, получаемые в цианидных и цинкатных электролитах, как правило, применяют для защиты стальных листов, проволоки, водопроводных труб, резервуаров и трубопроводов в реакторах АЭС. Они достаточно экономичны и доступны.

Устойчивость к окислению повышают алюминиевые покрытия из расплавов на таких изделиях, как отопительные устройства и выхлопные трубы автомобилей.

Сталь с комбинированным покрытием (нижний слой — хромовый, затем слой оксида хрома, внешний слой — органический) называется жстью, используют для изготовления консервной тары.

Хромовые покрытия используют в основном как износостойкие защитно-декоративные покрытия благодаря их высокой твердости и эстетичному виду.

Хорошими защитными свойствами обладают металлические покрытия, наносимые при химическом восстановлении соединений соответствующих металлов (Ni, Co, Cu, Ag, Au, Pt). Так, простой и высокопроизводительный метод химического никелирования позволяет получать равномерные по толщине защитные слои на деталях самой сложной конфигурации. Никелевые покрытия (на поверхности изделий из кобальта, алюминия, палладия, стали, стекла, керамики, пластмасс) широко применяют для защиты от коррозии и для декоративной отделки в машиностроении, приборостроении, автомобильной, медицинской и электронной промышленности.

По характеру защитного действия металлические покрытия подразделяют на катодные и анодные.

Катодные металлические покрытия — это покрытия, при которых покрываемый металл имеет более положительный электродный потенциал, чем металл защищаемого изделия, т. е. менее активен. Примерами катодного покрытия для стали (потенциал стали примем равным потенциалу железа: $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ В}$) являются олово ($\varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$) и медь ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$). Катодные покрытия обеспечивают механическую защиту; при некачественном или нарушенном покрытии начинается интенсивная коррозия защищаемого металла.

Анодные металлические покрытия — это покрытия менее активного металла более активным, т. е. имеющим меньшее значение электродного потенциала в данной среде, например, для стали — покрытие цинком ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$). Анодные покрытия обеспечивают электрохимическую защиту, при нарушении целостности покрытия коррозия подвергается металл покрытия.

Процесс коррозии луженого (а) и оцинкованного (б) железа в кислой среде представлен на рис. 23.2.

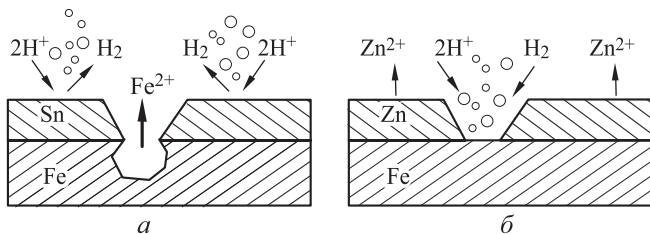
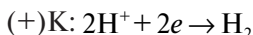
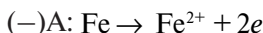


Рис. 23.2. Металлические защитные покрытия на железе:

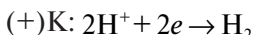
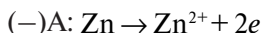
а — катодное; б — анодное

Схемы коррозионных элементов и процессы, протекающие на электродах, можно записать следующим образом:

а) $(-)\text{Fe} \mid \text{электролит, pH} < 7 \mid \text{Sn}(+)$



б) $(-)\text{Zn} \mid \text{электролит, pH} < 7 \mid \text{Fe}(+)$

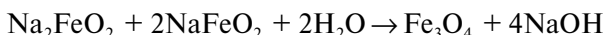


Неметаллические защитные покрытия — это лаки, краски, эмали, пластичные смазки, полимерные материалы, резины и каучуки, битумы, углеграфитовые материалы, цементы. Одним из самых распространенных и дешевых методов защиты металлов от коррозии является нанесение лакокрасочных покрытий. Полимерные покрытия наносят путем плакирования или катафореза (при электролизе на изделие подается отрицательный катодный потенциал).

Неорганические защитные покрытия создаются путем химической или электрохимической обработки непосредственно поверхности металла, их также называют *конверсионными*. К ним относятся оксидные, фосфатные, фторидные, сульфатные и хроматные покрытия. Конверсионные покрытия характеризуются хорошей адгезией, высокой твердостью и электроизоляционными свойствами.

Наиболее часто используется *оксидирование* — создание на поверхности металла слоя оксида, что достигается химическим или электрохимическим путем. Примером *химического оксидирования* служит «воронение» стальных изделий, осуществляемого кипячением в течение 20...60 мин очищенных и обезжиренных изделий в растворе с содержанием NaOH , NaNO_3 , NaNO_2 . В горячем концентрированном растворе щелочи железо (II) переходит в раствор с образованием соединения Na_2FeO_2 , при повышении содержания в растворе окислителя железа (III) образуется соединение NaFeO_2 .

Изделие приобретает синевато-черный цвет и повышенную коррозионную стойкость в результате образования пленки Fe_3O_4 :



Примером *электрохимического оксидирования* является анодирование алюминия. Изделие погружают в раствор серной кислоты

и подключают к положительному полюсу источника тока. При оксидировании образуется пленка оксида Al_2O_3 , которая может быть далее усилена за счет наполнения маслами, парафином, растворами хроматов и дихроматов:



Плазменное оксидирование проводят при низких температурах в плазме, содержащей кислород. Плазменное оксидирование применяют для получения оксидных слоев на различных полупроводниковых соединениях, кремнии, германии. Плазменным оксидированием можно повысить светочувствительность серебряно-цезиевых фотокатодов.

Все большее применение находит *микродуговое оксидирование*, которое позволяет наносить слои с высокими защитными свойствами, по внешнему виду напоминающие керамику. Процесс микродугового оксидирования ведется в слабощелочных электролитах при подаче импульсного или переменного тока. Толщина покрытий, полученных микродуговым способом, достаточно мощная (около 200...250 мкм). Микродуговое оксидирование применяется для формирования покрытий в основном на магниевых и алюминиевых сплавах.

Фосфатирование представляет собой процесс обработки металлических изделий растворами кислых фосфорнокислых солей с образованием на поверхности защитной солевой пленки из нерастворимых фосфатов. Фосфатная пленка защищает от коррозии только в сочетании с лакокрасочными покрытиями или масляной пленкой, что объясняется ее хорошими адгезионными свойствами; сама по себе она пористая.

Фосфатные покрытия не смачиваются расплавленными металлами; это свойство нередко используется в металлургической промышленности и машиностроении. Кроме того, эти покрытия обладают электроизоляционными свойствами, что позволяет применять фосфатированные изделия в электропромышленности и приборостроении.

23.5. Электрохимическая защита

Одним из наиболее эффективных способов защиты металлов от коррозии является электрохимическая защита, используемая для защиты от разрушения подземных трубопроводов, корпусов судов, буровых платформ и др. Сущность электрохимической защиты

заключается в наложении постоянного тока, поляризующего катодные или анодные участки коррозионных элементов на поверхности металла. В зависимости от способа поляризации различают катодную и анодную защиту.

Катодная защита может быть двух типов:

1) собственно катодная защита, или защита внешним потенциалом, когда защищаемую конструкцию подсоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока;

2) катодная защита с «жертвенным анодом», или протекторная защита, когда защищаемую конструкцию соединяют с активным металлом, имеющим низкий потенциал.

Катодная защита внешним потенциалом осуществляется путем поляризации защищаемого объекта постоянным током от внешнего источника (рис. 23.3). Установка катодной защиты состоит из станции катодной защиты, являющейся источником постоянного тока, анодного заземления и соединительных проводов. К защищаемому сооружению подключают отрицательный полюс источника тока, а к анодному заземлению — положительный.

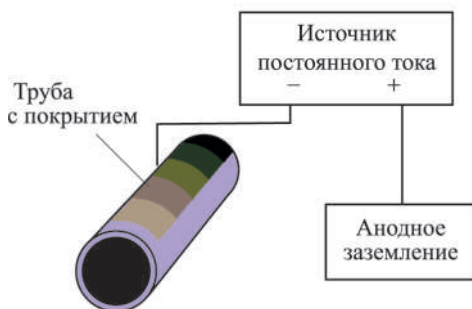
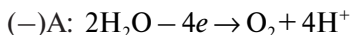


Рис. 23.3. Катодная защита внешним потенциалом

В качестве анодных заземлителей используют лом черных металлов (*разрушающиеся заземлители*) или специальные аноды из нержавеющей стали, графита, сплавов железа с кремнием и некоторых других материалов (*неразрушающиеся заземлители*).

На аноде выделяется кислород:



На катоде (защищаемом изделии) происходит подщелачивание прикатодного пространства, что приводит к образованию на поверхности металла катодных осадков, в основном из гидроксида

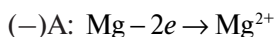
магния и карбонатов кальция или магния, обладающих защитными свойствами:



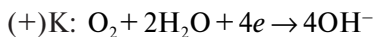
Они создают защитный барьер, затрудняющий доступ деполяризатора и уменьшающий плотность требуемого защитного тока.

При катодной защите с «жертвенным анодом» (протекторной защите) поляризация защищаемого объекта осуществляется соединением его с более активным металлом — протектором (рис. 23.4). Для изготовления *протекторов* используют активные металлы — магний, алюминий, цинк — и их сплавы, имеющие низкие электродные потенциалы и небольшую анодную поляризацию. Преимуществом протекторной защиты является отсутствие затрат на сооружение специальных электролиний. К защищаемой конструкции присоединяют более активный металл (анод), образуя гальванический элемент.

В искусственно созданном макрогальваническом элементе протектор, который является анодом, например магний, разрушается:



В этом случае катодом является защищаемый объект:



Протекторную защиту применяют преимущественно в нейтральных средах (морской и речной воде, грунте), так как в кислотных средах велика скорость растворения протектора.

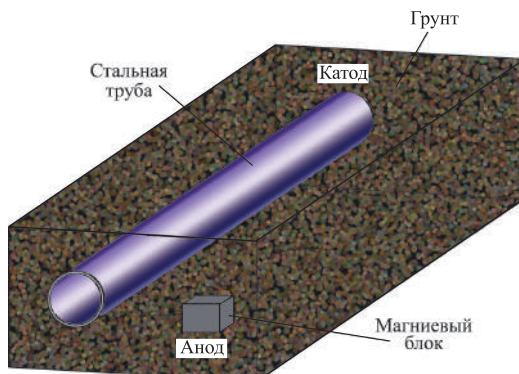


Рис. 23.4. Катодная защита с «жертвенным анодом» (протекторная защита)

В качестве основного критерия электрохимической защиты используется так называемый *защитный потенциал*, т. е. потенциал, который необходимо достигнуть при катодной поляризации. Для стали он составляет $-0,53$ В по стандартному водородному электроду. В тех местах, где возможна биологическая коррозия в результате воздействия сульфатовосстанавливающих бактерий, минимальное значение защитного потенциала должно составлять порядка $-0,95$ В.

Анодная защита заключается в смещении потенциала защищаемого металла в положительную сторону до достижения потенциала пассивации. Анодная защита применяется только для тех металлов и сплавов, которые легко пассивируются, т. е. покрываются оксидной пленкой, при присоединении к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, например:



Данный метод имеет ограничение в применении, обусловленное необходимостью поддерживать значение потенциала пассивации защищаемой конструкции путем постоянной или периодической поляризации.

Пример 23.1. Обоснуйте выбор протектора для защиты алюминиевой бронзы от электрохимической коррозии в аэрированной нейтральной среде из предложенных металлов (Zn, Mn, Mg):

$$\text{Zn: } \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В; } \quad \text{Mn: } \varphi_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}}^0 = -1,180 \text{ В;}$$

$$\text{Mg: } \varphi_{\text{Mg}^{2+}|\text{Mg}}^0 = -2,236 \text{ В; } \quad \text{Al: } \varphi_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^0 = -1,662 \text{ В;}$$

$$\text{Cu: } \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В.}$$

Приведите уравнения процессов.

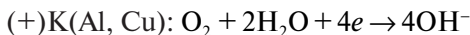
Решение. Алюминиевая бронза — это сплав меди с алюминием. Протектор, согласно принципу его действия, должен иметь потенциал более отрицательный, чем потенциал Al. Из предложенных металлов этому условию удовлетворяет только магний, в образующемся гальваническом элементе



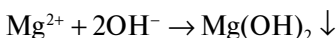
он будет выступать в качестве анода и разрушаться:



На катоде (изделии) будет протекать процесс разрядки молекул O_2 :



Продуктом коррозии является гидроксид магния, который, образуя пленку, будет тормозить коррозионный процесс:

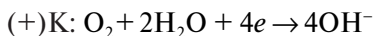
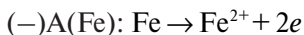


Пример 23.2. Две железные пластины, частично покрытые — одна оловом, другая — цинком, находятся во влажном воздухе. Какая из них подвержена коррозии с появлением ржавчины? Ответ обоснуйте. Приведите уравнения электродных процессов и состав продуктов коррозии.

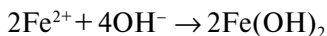
Решение. Сравнивая стандартные электродные потенциалы металлов:

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440 \text{ В}; \quad \varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,136 \text{ В}; \quad \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 \text{ В},$$

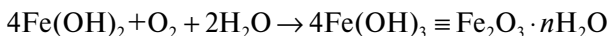
отмечаем, что покрытия на обеих пластинах относятся к разным типам: цинковое — анодного типа, оловянное — катодного. Во влажном воздухе обе пластины будут подвержены атмосферной коррозии с кислородной деполяризацией ($pH = 7$), но ржавчина появится на пластине, покрытой оловом, вследствие протекания процессов:



Продуктом коррозии в случае оловянного покрытия является $Fe(OH)_2$:



который под воздействием кислорода воздуха окисляется до $Fe(OH)_3$, отвечающего составу бурой ржавчины:



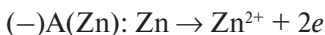
Значение ЭДС и отрицательное значение стандартной энергии Гиббса подтверждает протекание коррозии железа:

$$E_1^0 = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = (1,229 - 0,059\text{pH}) - \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = \\ = 0,816 - (-0,440) = +1,256 \text{ В};$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -ZFE^0;$$

$$\Delta_r G_{298,1}^0 = -4 \cdot 96\,500 \cdot 1,256 = -484\,816 \text{ Дж} \approx -485 \text{ кДж}.$$

На железной пластине, покрытой цинком, ржавчина появляться не будет вследствие разрушения цинка:



Если нет кинетических затруднений, то более подвержена появлению ржавчины стальная пластинка, покрытая оловом.

Задания для самостоятельного выполнения

1. Какие металлы и почему используются в качестве легирующих добавок в производстве стали?

2. Содержащиеся в топливе примеси серы и ее соединений при сгорании превращаются в оксиды серы, которые разрушают детали двигателей. Кроме того, газовой коррозии подвергаются арматура печей, лопатки газовых турбин. Для защиты от действия коррозионно-активных газов при изготовлении аппаратуры применяют жаростойкое легирование. Какие из приведенных ниже металлов и почему подойдут для этой цели?

1) Na; 2) Zn; 3) Al; 4) W; 5) Ni; 6) Ca.

3. Объясните, почему железное изделие, покрытое оловом, например консервная банка, при нарушении защитного слоя ржавеет быстрее, чем оцинкованное изделие, например ведро.

4. В современной технике используются многослойные покрытия. На поверхность защищаемого металла, например железа, наносят тонкий слой меди, а затем хрома. Укажите, в качестве какого покрытия (анодного или катодного) выступает каждый из слоев. Приведите уравнения реакций. Поясните, в чем смысл такого чередования металлов, используемых в качестве покрытий.

5. Приведите примеры покрытий анодного и катодного типа (по 2–3 примера) для изделия из никеля. Какие процессы будут происходить во влажном воздухе, если на поверхности покрытия образуется трещина?

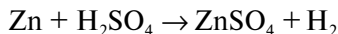
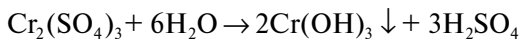
6. Оцинкованная стальная труба подвергается коррозии во влажном грунте, имеющем $pH = 5$. Приведите схему коррозионного элемента, уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Рассчитайте стандартную ЭДС коррозионного элемента и стандартную энергию Гиббса реакции. Электродный потенциал стали примите равным стандартному потенциалу железа $\varphi_{Fe^{2+}|Fe}^0 = -0,440$ В; стандартный потенциал цинка $\varphi_{Zn^{2+}|Zn}^0 = -0,763$ В.

7. Какие металлы могут быть протекторами для изделия из низколегированной стали?

1) K; 2) Zn; 3) Ag; 4) Cu; 5) Ni; 6) Mg.

Опишите процессы, протекающие при коррозии стали во влажном воздухе и при контакте с соляной кислотой. Составьте схемы коррозионных элементов.

8. Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий во время хранения или транспортировки их подвергают химической пассивации по схеме:



Рассчитайте массу цинка, перешедшего в раствор, если выделилось 224 мл водорода (н. у.) и образовалось 154 г $Cr(OH)_3$.

9. При катодной защите железного изделия внешним током в кислой среде на его поверхности выделилось 224 мл водорода (н. у.). Рассчитайте массу растворившегося вспомогательного железного анода, принимая выход по току для водорода 80 %, для железа 90 %.

10. Для облегчения очистки улиц ото льда и снега дорожные покрытия нередко посыпают поваренной солью. Однако в присутствии солей образование ржавчины на автомобилях ускоряется. Одним из способов предохранения от ржавчины является цинкование железного изделия. Почему цинковое покрытие предохраняет железо от коррозии? Напишите уравнения коррозионного процесса, укажите тип покрытия и механизм защитного действия.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ

Химия играет важную роль в решении глобальных проблем, стоящих перед человечеством, таких как комплексная переработка природного сырья, в том числе топлива, использование сырьевых богатств Мирового океана, энергии Солнца, борьба с заболеваниями, увеличение плодородия почв и др. Благодаря развитию химической науки создаются новые материалы и изделия, отрасли промышленности. Однако эта деятельность не должна наносить вред природе и человеку или нарушать равновесие в системе природа — общество — человек. Поэтому перед химией и химической технологией стоят ответственные задачи по сохранению окружающей среды, решению экологических проблем.

Основными источниками загрязнения окружающей среды являются предприятия черной и цветной металлургии, тепловые электростанции, автомобильный транспорт. Некоторые неорганические вещества образуют вредные примеси, среди них — оксиды углерода, азота, серы, соединения металлов, а также пыль.

Очень остро стоит перед человечеством проблема, связанная с огромным количеством сжигаемого топлива, что приводит к увеличению в атмосфере содержания CO_2 . Углекислый газ практически свободно пропускает на Землю солнечное излучение, но задерживает энергию, излучаемую земной поверхностью, что создает так называемый *парниковый эффект*. Ученые считают, что это приводит к повышению средней температуры поверхности Земли (со временем примерно на $4\ldots 8^\circ\text{C}$), что станет причиной усиления засух, таяния полярных льдов, катастрофического повышения уровня Мирового океана.

Ввиду неполного сгорания природного топлива образуется ядовитый монооксид углерода CO . Угарный газ может привести к существенным изменениям в организме человека, так как снижает уровень гемоглобина в крови и активность работы мозга, вызывает развитие сердечно-сосудистых заболеваний. Количество CO в атмосфере увеличивается также за счет выброса автотранспортом отработавших газов. Так как окисление CO в CO_2 в атмосфере протекает крайне медленно, содержание CO в ней неуклонно растет. Все возрастающее количество автотранспорта приводит к загрязнению атмосферы также оксидами азота, оксидом серы (IV), соединениями свинца. Отдельно следует отметить загрязнение

воздуха автомобилями: по данным Всемирной организации здравоохранения, до 70 % заболеваний вызвано отработавшими газами автомобилей; особенно страдают дети.

Оксиды азота вызывают заболевания верхних дыхательных путей, хронический бронхит. Накапливаясь в атмосфере, оксиды азота вызывают заболевания листьев деревьев и некоторых сельскохозяйственных культур. Каждый автомобиль выбрасывает 4 г NO_2 на 1 км пробега. Выделяющийся с отработавшими газами NO окисляется кислородом воздуха в NO_2 , который под действием ультрафиолетового излучения Солнца участвует в реакциях образования токсичного продукта — смога, загрязняющего атмосферу городов и районы, расположенные вблизи автомагистралей.

Огромное количество диоксида серы поступает в атмосферу как с отработавшими газами, так и в процессе сжигания угля, производства меди, свинца, цинка. В атмосфере SO_2 окисляется в SO_3 (катализатором реакции является находящаяся в воздухе пыль оксидов металлов). Под действием влаги SO_3 превращается в серную кислоту, которая в виде *кислотных дождей* выпадает на землю, вызывая коррозию металлов, нарушение целостности лакокрасочных покрытий, загрязнение почвы, гибель рыбы в водоемах.

В целях снижения концентрации вредных оксидов в выхлопных газах используют специальные фильтры. На химических предприятиях очистка газовых примесей от оксидов азота основывается на их каталитическом разложении. Высокая степень очистки от SO_2 основана на окислении серы и использовании кислотных свойств оксидов SO_2 и SO_3 .

Серьезные экологические проблемы создает наличие H_2S в природном газе при его добыче. Наиболее рациональный вариант их решения — очистка топлива от сероводорода до его сжигания. Удаляют H_2S растворением в органическом растворителе и путем окисления переводят в ценный продукт — серу. Одним из кардинальных решений данной проблемы является применение водорода в качестве топлива.

В отработавших газах автомобилей содержатся токсичные соединения свинца, ртути. Накапливаясь в организме, они вызывают нарушение обмена веществ, оказывают вредное воздействие на нервную систему.

Токсичные соединения металлов поступают в атмосферу с выбросами предприятий по выплавке металлов, при химической обработке цинковых, свинцовых и медных руд, а также в результате

сжигания мусора и отходов. Наибольшую потенциальную опасность для человека и окружающей среды представляет «тройка металлов» — свинец, ртуть и кадмий (Pb, Hg и Cd), легко проникающих в атмосферу ввиду их относительно высокой летучести.

Одной из серьезных экологических проблем является *загрязнение гидросферы*, в частности рек и озер, являющихся основными источниками пресной воды. В реки и озера сбрасывают огромное количество отходов различных производств. Большую опасность для флоры и фауны представляют соединения ртути. Под действием атмосферных осадков происходит вынос растворимых соединений ртути в Мировой океан. В морской воде ионы ртути, взаимодействуя с содержащимися в ней анионами, образуют малорастворимые сульфиды, хлориды, фосфаты, которые оседают на морское дно. Осадки под действием микроорганизмов частично превращаются в ионы ртути (I) и ртути (II), которые постепенно опять образуют либо осадки, либо под действием бактерий — высокотоксичные соединения. Обладая кумулятивными свойствами, ртуть накапливается в морских растениях и животных. Так, в рыбе концентрация ртути может быть в 1000 раз выше, чем в водоемах, из которых она выловлена.

К распространенным загрязнителям гидросферы также относятся медь и цинк. Токсичные соединения этих металлов интенсивно поглощают обитатели океана (планктон, водные растения, рыбы), из-за чего страдает растительный и животный мир. Развитие ядерной энергетики увеличило количество радиоактивных отходов, которые захоранивают в специальных контейнерах на глубине океанов.

Очистка сточных вод — весьма сложный процесс и зависит от характера содержащихся в них загрязнений. Бытовые сточные воды содержат в основном органические вещества. Промышленные сточные воды содержат вещества, которые являются ядами для микроорганизмов и поэтому не могут быть полностью очищены биологическими методами. Для очистки воды от неорганических солей применяют дистилляцию, вымораживание, обратный осмос. Металлы можно удалять осаждением нерастворимых соединений, например Hg_2Cl_2 , CdS , PbS и др., а также путем ионного обмена и экстракции органическими растворителями. Наиболее надежным способом защиты водоемов является создание замкнутых систем, обеспечивающих многократное использование воды в производстве.

В данном разделе освещена только часть вопросов, связанных с источниками загрязнения неорганическими веществами и охраной окружающей среды. Однако из приведенных данных ясно, что решение проблем экологии должно осуществляться двумя путями:

1) минимизацией или нейтрализацией рисков, связанных с химическими производствами;

2) подбором исходных материалов и созданием таких технологий, которые позволят исключить использование вредных веществ и выброс отходов, небезопасных для окружающей среды.

Работы в этом направлении уже проводятся, и будущее, вероятно, за новым подходом к охране окружающей среды — «зеленой химией», основанной на биотехнологиях и нанотехнологиях.

В заключение следует отметить, что в решении проблем защиты и охраны окружающей среды должны участвовать не только специалисты-химики, но и ученые, инженеры, которые владеют общими химическими знаниями. Их компетентность, способность предвидеть будущее и умение оценивать риски химических производств необходимы для оптимизации и усовершенствования химических процессов, обеспечивающих положительное влияние на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

Ермолаева В.И., Горшкова В.М., Слынько Л.Е. Химия элементов: учеб. пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 176 с.

Задачи и тесты для самоподготовки: пособие для ученика и учителя / Г.Н. Фадеев, Е.В. Быстрицкая, М.Б. Степанов, С.А. Матакова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 310 с.

Каранетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2000. 593 с.

Коровин Н.В. Общая химия. 13-е изд., перераб. и доп. М.: Академия, 2013. 496 с.

Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. Равделя и А.М. Пономаревой. 10-е изд., испр. и доп. СПб.: Иван Федоров, 2003. 240 с.

Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. 2-е изд. М.: КолосС, 2008. 350 с.

Решение задач по курсу «Химия» для нехимических вузов: учеб. пособие: в 2 ч. Ч. 2 / Г.Н. Фадеев, Н.Н. Дзуличанская, М.Б. Степанов, С.А. Матакова. М.: Дом педагогики, 2008. 64 с.

Теоретические основы общей химии: учебник для студентов технических университетов и вузов / А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов, В.Н. Шаповал; под ред. А.И. Горбунова. 2-е изд. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. 720 с.

Фадеев Г.Н., Дзуличанская Н.Н. Решение задач по курсу «Химия» для нехимических вузов: учеб. пособие: в 2 ч. Ч. 1. М.: Дом педагогики, 2000. 72 с.

Химия: учебник для вузов / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал. 4-е изд., испр. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. 775 с.

Химия: учебник для бакалавров / под общ. ред. Г.Н. Фадеева. М.: Юрайт, 2014. 527 с.

Дополнительная

Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н.В. Коровина. М.: Высш. шк., 2006. 255 с.

Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.

Неорганическая химия: в 3 т. Т. 1 / под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Академия, 2007. 240 с.

Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: учебник. 3-е изд., испр. и доп. СПб.: Лань, 2011. 496 с.

Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: учебник. М.: Высш. шк., 1994. 608 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица III

Термодинамические свойства веществ и ионов

Вещество	$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)
Al _(кр)	0,0	28,3	MnO _(кр)	−385	60
Al ₂ O _{3(кр)}	−1675	57	MnO _{2(кр)}	−520	53
Ag _(кр)	0,0	43	MnCl _{2(кр)}	−481,2	118,2
Ag ⁺	105,75	73,4	Mo _(кр)	0,0	29
C _(графит)	0,0	5,74	MoO _{2(кр)}	−585	46
CO _(г)	−110	197	Mo ₂ C _(кр)	18	82
CO _{2(г)}	−393	214	N _(г)	473	153
COCl _{2(г)}	−219,5	283,6	N _{2(г)}	0,0	192
CCl _{4(г)}	−103	309,7	N ₂ O _(г)	82	220
CH ₃ Cl _(г)	−82	233,5	NO _(г)	91	211
CH _{4(г)}	−75	186	NO _{2(г)}	33	240
C ₂ H _{4(г)}	52	219	N ₂ O _{4(г)}	9	304
C ₂ H _{2(г)}	227	201	NOCl _(г)	52,5	261,5
C ₂ H _{6(г)}	−85	229,5	NH _{3(г)}	−46	192
Ca(OH) _{2(кр)}	−635	40	NH ₄ Cl _(кр)	−315	95
CaO _(кр)	−985	83	NO _{3(p-p)} [−]	−207,4	146,9
CaCO _{3(кр)}	−1207	92	Ni _(кр)	0	30
Cd _(кр)	0	51,76	NiO _(кр)	−240	38
Cu _(кр)	0,0	33	Ni(OH) _{2(кр)}	−544	80
Cu ²⁺ _(p-p)	67	−93	O _(г)	249	161
CuSO _{4(кр)}	−770,9	109	O _{2(г)}	0,0	205
CuSO _{4 · 5H₂O} _(кр)	−2279	300	PCl _{3(г)}	−287	311,7
[Cu(NH ₃) ₂] ²⁺ _(p-p)	−347	280,5	PCl _{5(г)}	−375	364
Cu ₂ (OH) ₂ CO _{3(кр)}	−1051	211,6	SO _{2(г)}	−297	248
Cl _(г)	122	165	SOCl _{2(г)}	−364	312
Cl _{2(г)}	0,0	223	SO _{3(г)}	−396	257

Окончание табл. П1

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)
Fe _(кр)	0,0	27	Si _(кр)	0,0	19
FeO _(кр)	–264	59	SiO _{2(кр)}	–859	42
Fe ₂ O _{3(кр)}	–824	87	Sn _(кр)	0,0	52
Fe ₃ O _{4(кр)}	–1117	151	SnO _(кр)	–286	56,5
H _(г)	218	115	SnO _{2(кр)}	–580,7	52,3
H _{2(г)}	0,0	131	Zn _(кр)	0	41,63
H _(р-р) ⁺	0	0	CH ₃ OH _(г)	–238,7	126,7
H ₂ O _(ж)	–286	70	CH ₃ OH _(ж)	–239	127
H ₂ O _(г)	–242	189	C ₂ H ₅ OH _(г)	–235	282
HCl _(г)	–92	187	C ₂ H ₅ OH _(ж)	–277,6	160,7
H ₂ S _(г)	–21	206	HCOOH _(г)	–377	252
Br _{2(г)}	31	245	HCOOH _(ж)	–426	91
HBr _(г)	–36,4	198,6	CH ₃ COOH _(г)	–437,4	282,5
Mn _(кр)	0,0	32	CH ₃ COOH _(ж)	–484	160

Таблица П2

Значения стандартных электродных потенциалов φ^0 , В

Схема электрода	φ^0 , В	Схема электрода	φ^0 , В	Схема электрода	φ^0 , В
Li ⁺ Li	–3,045	Mg ²⁺ Mg	–2,370	Ni ²⁺ Ni	–0,250
Rb ⁺ Rb	–2,925	Be ²⁺ Be	–1,847	Sn ²⁺ Sn	–0,136
K ⁺ K	–2,924	Al ³⁺ Al	–1,662	Pb ²⁺ Pb	–0,126
Cs ⁺ Cs	–2,923	Ti ²⁺ Ti	–1,628	Fe ³⁺ Fe	–0,036
Ra ²⁺ Ra	–2,916	Ti ³⁺ Ti	–1,208	2H⁺ H₂, Pt	0,000
Ba ²⁺ Ba	–2,905	Mn ²⁺ Mn	–1,180	Cu ²⁺ Cu	+0,338
Sr ²⁺ Sr	–2,888	Cr ²⁺ Cr	–0,913	Hg ²⁺ Hg	+0,854
Ca ²⁺ Ca	–2,864	Zn ²⁺ Zn	–0,763	Ag ⁺ Ag	+0,799
Na ⁺ Na	–2,771	Cr ³⁺ Cr	–0,744	Rh ³⁺ Rh	+0,800
Ac ³⁺ Ac	–2,600	Fe ²⁺ Fe	–0,441	Pd ²⁺ Pd	+0,915
La ³⁺ La	–2,522	Cd ²⁺ Cd	–0,403	Pt ²⁺ Pt	+0,963
Y ³⁺ Y	–2,372	Co ²⁺ Co	–0,277	Au ³⁺ Au	+1,498

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Основные сокращения	6
Принятые обозначения	7
Основные понятия и законы химии	10
Задания для самостоятельного выполнения	14
МОДУЛЬ 1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА	15
Глава 1. Современные представления о строении атома	15
1.1. Квантовая модель атома водорода	15
1.2. Атомные орбитали	18
1.3. Строение многоэлектронных атомов	22
1.4. Периодический закон Д.И. Менделеева и Периодическая система химических элементов	27
1.5. Периодические свойства атомов.....	29
Задания для самостоятельного выполнения	35
Глава 2. Химическая связь и строение вещества	36
2.1. Характеристика химической связи	36
2.2. Ковалентная связь	38
2.3. Метод молекулярных орбиталей.....	41
2.4. Метод валентных связей	49
2.5. Гибридизация атомных орбиталей. Строение молекул.....	52
2.6. Химическая связь в комплексных соединениях	58
2.7. Полярность ковалентной связи	61
2.8. Ионная связь.....	62
2.9. Металлическая связь	65
2.10. Водородная связь	67
2.11. Межмолекулярные взаимодействия	69
Задания для самостоятельного выполнения	73
Глава 3. Строение вещества в конденсированном состоянии	74
3.1. Аморфное и кристаллическое состояния вещества	74
3.2. Типы химической связи в кристаллах	76
3.3. Элементы симметрии кристаллов.....	79
3.4. Элементарные ячейки кубической сингонии	82
3.5. Дефекты кристаллической структуры	85
3.6. Понятие о жидких кристаллах	86
Задания для самостоятельного выполнения	89

МОДУЛЬ 2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ...	90
Глава 4. Общие свойства химических элементов	90
4.1. Свойства <i>s</i> -, <i>p</i> -, <i>d</i> -, <i>f</i> -элементов	90
4.2. Физико-химические свойства металлов.....	91
4.3. Понятие о сплавах	101
Задания для самостоятельного выполнения.....	107
Глава 5. Свойства <i>s</i>-элементов и их соединений	109
5.1. Общая характеристика <i>s</i> -элементов.....	109
5.2. Свойства элементов группы 1 и их соединений	110
5.3. Свойства элементов группы 2 и их соединений	118
5.4. Общие сведения о составе и качестве природной воды..	127
Задания для самостоятельного выполнения.....	130
Глава 6. Свойства <i>d</i>-элементов и их соединений	131
6.1. Положение <i>d</i> -элементов в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева	131
6.2. Общие физические свойства	136
6.3. Общие химические свойства	140
Задания для самостоятельного выполнения.....	146
Глава 7. Свойства <i>d</i>- и <i>f</i>-элементов и их соединений	148
7.1. Соединения высших степеней окисления <i>d</i> -элементов	148
7.2. Соединения средних степеней окисления <i>d</i> -элементов	151
7.3. Соединения низших степеней окисления <i>d</i> -элементов	155
7.4. Комплексные соединения <i>d</i> -элементов	157
7.5. Общие свойства <i>f</i> -элементов и их соединений.....	161
Задания для самостоятельного выполнения.....	166
Глава 8. Свойства <i>p</i>-элементов группы 13 и их соединений	167
8.1. Общие свойства <i>p</i> -элементов	167
8.2. Свойства бора и его соединений.....	168
8.3. Металлы группы 13.....	172
Задания для самостоятельного выполнения.....	181
Глава 9. Свойства <i>p</i>-элементов группы 14 и их соединений	182
9.1. Общие свойства <i>p</i> -элементов	182
9.2. Свойства углерода и его соединений	184
9.3. Свойства кремния и его соединений	190
9.4. Металлы группы 14.....	194
Задания для самостоятельного выполнения.....	203
Глава 10. Свойства <i>p</i>-элементов группы 15 и их соединений	204
10.1. Общие свойства простых веществ.....	204
10.2. Свойства азота и его соединений	206

10.3. Свойства фосфора и его соединений	214
10.4. Подгруппа мышьяка	220
Задания для самостоятельного выполнения.....	227
Глава 11. Свойства <i>p</i>-элементов группы 16 и их соединений.....	229
11.1. Общие свойства простых веществ	229
11.2. Свойства кислорода и его соединений	230
11.3. Свойства серы и ее соединений	232
11.4. Свойства селена, теллура и их соединений	240
Задания для самостоятельного выполнения.....	243
Глава 12. Свойства <i>p</i>-элементы группы 17 и их соединений.....	244
12.1. Общие свойства галогенов	244
12.2. Свойства водорода и его соединений.....	255
Задания для самостоятельного выполнения.....	258
МОДУЛЬ 3. ЭНЕРГЕТИКА И СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	260
Глава 13. Энергетика химических реакций.	
Элементы химической термодинамики	260
13.1. Общие понятия	260
13.2. Первый закон термодинамики.....	261
13.3. Закон Гесса. Термохимические расчеты.....	265
13.4. Второй закон термодинамики. Понятие об энтропии... ..	269
Задания для самостоятельного выполнения.....	275
Глава 14. Направление химического процесса в закрытой системе	278
14.1. Энергия Гиббса	278
14.2. Химическое равновесие. Константа равновесия.....	281
14.3. Подвижность химического равновесия	284
14.4. Вычисление равновесных составов реагирующей смеси	287
14.5. Особенности равновесия в гетерогенной системе	289
Задания для самостоятельного выполнения.....	292
Глава 15. Элементы химической кинетики	295
15.1. Скорость реакции. Кинетические кривые.....	295
15.2. Закон действующих масс.....	298
15.3. Необратимые реакции первого и второго порядка	299
15.4. Методы определения порядка реакции	301
15.5. Влияние температуры на скорость реакции	303

15.6. Особенности кинетики гетерогенных процессов.....	307
15.7. Каталитические реакции	311
Задания для самостоятельного выполнения.....	316

МОДУЛЬ 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ..... 318

Глава 16. Общие свойства растворов	318
16.1. Классификация растворов	318
16.2. Способы выражения состава раствора.....	319
16.3. Образование раствора.....	321
16.4. Растворимость веществ	323
16.5. Свойства разбавленных растворов.....	327
Задания для самостоятельного выполнения.....	334

Глава 17. Растворы электролитов	335
17.1. Особенности свойств электролитов.....	335
17.2. Ионные равновесия в растворах слабых электролитов. Диссоциация воды	341
17.3. Буферные растворы	343
17.4. Свойства сильных электролитов.....	345
17.5. Гетерогенные ионные равновесия	349
Задания для самостоятельного выполнения.....	352

Глава 18. Реакции в растворах электролитов.....	353
18.1. Реакции обмена.....	353
18.2. Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза	355
Задания для самостоятельного выполнения.....	366

МОДУЛЬ 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Глава 19. Окислительно-восстановительные реакции в электролитах	368
19.1. Общие понятия	368
19.2. Типы окислительно-восстановительных реакций	369
19.3. Составление уравнений окислительно- восстановительных реакций	370
19.4. Электрохимические процессы	372
19.5. Стандартный водородный электрод.....	374
19.6. Типы электродов.....	376
19.7. Гальванический элемент. Электродвижущая сила элемента.....	379
19.8. Уравнение Нернста для электродвижущей силы и электродного потенциала	383

19.9. Химические источники тока	389
Задания для самостоятельного выполнения	393
Глава 20. Электролиз. Применение электрохимических процессов...	395
20.1. Электролиз расплавов и водных растворов	395
20.2. Поляризация электродов	399
20.3. Законы Фарадея	402
20.4. Применение электролиза в технике	404
Задания для самостоятельного выполнения	408
Глава 21. Коррозия металлов	409
21.1. Понятие о коррозии	409
21.2. Классификация коррозионных процессов	410
21.3. Скорость коррозии	412
21.4. Химическая коррозия	413
21.5. Понятие о термодинамике и кинетике газовой коррозии металлов	414
Задания для самостоятельного выполнения	419
Глава 22. Электрохимическая коррозия	420
22.1. Причины возникновения и механизм электрохимической коррозии	420
22.2. Понятие о термодинамике электрохимической коррозии	422
22.3. Термодинамическая устойчивость металлов в водной среде	425
22.4. Примеры коррозии металлов	427
22.5. Элементы кинетики электрохимической коррозии ...	432
Задания для самостоятельного выполнения	434
Глава 23. Защита металлов от коррозии	436
23.1. Основные способы защиты металлов от коррозии	436
23.2. Повышение коррозионной стойкости металлов и сплавов	438
23.3. Снижение коррозионной активности среды	439
23.4. Создание изолирующих слоев	441
23.5. Электрохимическая защита	445
Задания для самостоятельного выполнения	450
Неорганическая химия и проблемы экологии	452
Литература	456
Приложение	457

Учебное издание

**Двуличанская Наталья Николаевна
Ермолаева Виолетта Ивановна**

Общая и неорганическая химия

Редактор *Л.В. Сивай*
Художник *Я.М. Асинкритова*
Корректор *Л.В. Забродина*
Компьютерная графика *Н.В. Таран*
Компьютерная верстка *Е.В. Ляшкевич*

Оригинал-макет подготовлен
в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана.

В оформлении использованы шрифты
Студии Артемия Лебедева.

Подписано в печать 24.01.2018. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 29,0. Тираж 1500 экз. Заказ

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
press@bmstu.ru www.baumanpress.ru

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
baumanprint@gmail.com