

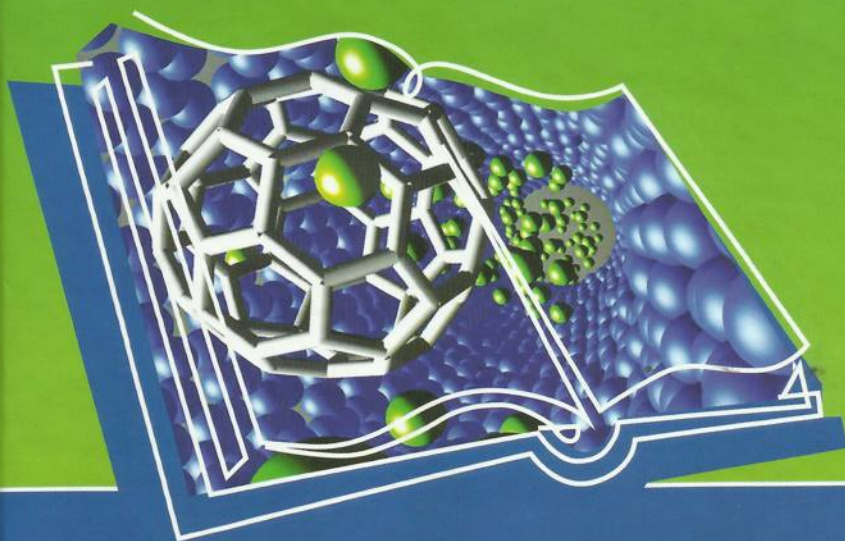
Высшее профессиональное образование

Учебник

Н. В. Коровин

ОБЩАЯ ХИМИЯ

13-е издание



БАКАЛАВРИАТ

ACADEMIA

Н. В. КОРОВИН

ОБЩАЯ ХИМИЯ

*Рекомендовано
Министерством образования и науки Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по техническим направлениям
и специальностям*

13-е издание, переработанное и дополненное



Москва
Издательский центр «Академия»
2011

***Победитель Всероссийского конкурса учебников нового поколения
по общим фундаментальным естественно-научным
дисциплинам***

Рецензенты:

кафедра химии Научно-учебного комплекса «Фундаментальные науки»
Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана;
профессор кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического
университета имени Д. И. Менделеева, д-р хим. наук **А. Ф. Воробьев**

Коровин Н. В.

К681 Общая химия : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Н. В. Коровин. — 13-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательский центр «Академия», 2011. — 496 с. — (Сер. Бакалавриат).

ISBN 978-5-7695-8015-4

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом по техническим направлениям подготовки (квалификация «бакалавр»).

Изложены современные представления о строении атомов и химической связи. Рассмотрены энергетика и кинетика химических реакций, химия координационных соединений, химия твердого тела и растворов, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, коррозия и защита металлов. Освещена химия металлов и неметаллов, органических соединений и полимерных материалов. Уделено внимание вопросам химической идентификации веществ. Показана взаимосвязь химии и экологии. Предложены вопросы для самопроверки и расчетные задания.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по техническим направлениям и специальностям.

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

© Коровин Н. В., 2011
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2011
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2011

ISBN 978-5-7695-8015-4

Настоящий учебник подготовлен в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования по нехимическим техническим направлениям подготовки для получения квалификации «бакалавр».

Цель учебника — расширить имеющиеся представления и помочь приобрести новые знания в области химии, которые позволят будущим профессионалам решать задачи инновационного развития экономики, включая создание новых технологий, обеспечивающих повышение производительности труда, энерго- и ресурсосбережение, охрану окружающей среды.

В предлагаемом учебнике изложены фундаментальные основы химии, необходимые для формирования у студентов общего химического мировоззрения и развития химического мышления. Рассмотрены квантово-механическая теория строения атома, основы теории химической связи, энергетика химических реакций, основы химической кинетики, теория растворов, обменные и электрохимические процессы, химия элементов и их соединений, основы химии органических соединений. Представлены метод валентной связи и метод молекулярных орбиталей. Это позволило с общих позиций объяснить взаимодействие частиц в газах, жидкостях и твердых телах. Химия твердого тела рассмотрена на основе свойств тех или иных фаз. Особое внимание в учебнике уделено роли химии в технологической модернизации страны и решении экологических проблем.

Материал учебника изложен в соответствии с программами подготовки бакалавров по нехимическим техническим направлениям. Материал, который может быть использован при создании элективных курсов в зависимости от профиля вуза, представлен в четвертом и пятом разделах, а также в параграфах и подразделах, отмеченных знаком .

Автор хотел бы дать ряд рекомендаций студентам по работе с учебником.

- Изучение отдельных глав книги лучше проводить в два этапа. При первом чтении формируется общее представление о содержании главы и выявляются трудные места. При повторном чтении легче понять сущность вопроса, теоретические положения, их применение, математические зависимости, уравнения химических реакций.
- Прочитанное лучше усваивается, если параллельно с чтением книги вести конспект. Работа над конспектом помогает понять прочитанное и позволяет контролировать усвоение материала. Лучшая форма конспектирования учебника — тезисная. Тезис, сформулированный самостоятельно при чтении учебника, передает не только содержание книги, но и отношение к изучаемому материалу. Наиболее важные положения и определения це-

лесообразно выписывать дословно. Рекомендуем включать в конспект основные законы и понятия, формулы и уравнения реакций, незнакомые термины и названия, математические расчеты.

- Для проверки усвоения материала полезно восстановить по памяти основные положения прочитанного, а затем снова вернуться к тому, что оказалось непонятным. Не следует переходить к изучению нового материала, не усвоив предыдущий.
- Работа с учебником должна сопровождаться решением задач, что будет способствовать лучшему пониманию и закреплению материала. После каждого параграфа приведены задания для самопроверки. В конце учебника даны ответы на задания, это поможет контролировать правильность решения.
- В списке литературы перечислены полезные учебники и учебные пособия, в которых можно найти дополнительный теоретический материал; задачи, примеры и методы их решения, рекомендации по выполнению лабораторных работ. Последнее особенно важно, ведь навыки обращения с химическими реактивами и проведения реакций помогут сформировать основы химической грамотности.
- Учебник будет очень полезен студентам заочной формы обучения, основной вид занятий которых — самостоятельная работа.

Автор благодарит Министерство науки и образования Российской Федерации (в годы подготовки первого издания — Министерство общего и профессионального образования Российской Федерации) за грант, без которого создать учебник было бы невозможно.

Автор выражает благодарность членам коллектива кафедры химии Московского энергетического института (технического университета), прежде всего доценту О. Н. Гончарук, доценту В. К. Камышовой, профессору Н. В. Кулешову и доценту Е. Я. Удрис, за постоянную поддержку и помощь в подготовке учебника, за полезные советы и замечания.

Автор признателен коллективу кафедры химии Научно-учебного комплекса «Фундаментальные науки» Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана, профессору В. М. Таланову (кафедра общей и неорганической химии Южно-Российского государственного технического университета) и профессору А. Ф. Воробьеву (кафедра общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева) за полезные замечания и рекомендации.

Настоящее тринадцатое издание, подготовленное Издательским центром «Академия», существенно переработано и дополнено. Предыдущие 12 изданий вышли в свет в издательстве «Высшая школа», которому автор очень благодарен за многолетнее сотрудничество.

Уважаемые читатели!

Перед вами один из учебников нового поколения по дисциплине «Химия» для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по техническим направлениям и специальностям, который создан известным специалистом в области химии, заслуженным деятелем науки и техники Российской Федерации, доктором химических наук, профессором Н. В. Коровиным.

Данный учебник является одним из победителей Всероссийского конкурса учебников нового поколения по общим фундаментальным естественно-научным дисциплинам: математике, информатике, физике, химии, биологии, экологии, современному естествознанию. В связи с реформированием структуры и содержания программ высшего профессионального образования этот конкурс впервые в истории высшей школы России был инициирован Государственным комитетом Российской Федерации по высшему образованию (ныне — Министерство образования и науки Российской Федерации) и проведен в 1995 — 1998 гг. на базе Российского университета дружбы народов.

В конкурсе приняли участие более 350 авторских коллективов практически из всех регионов России. Заявки были представлены по 11 номинациям, в их оценке участвовало более ста высококвалифицированных экспертов. В результате двух туров конкурса было выбрано 39 авторских коллективов, чьи заявки, а затем и рукописи наиболее соответствовали новым учебным программам и государственным образовательным стандартам по каждой дисциплине.

Конкурсная комиссия и издательство «Высшая школа» выражают надежду, что данный учебник станет полезным вкладом в дело дальнейшего совершенствования российского высшего профессионального образования и желает всем читателям — студентам и преподавателям — больших творческих успехов.

*Конкурсная комиссия
Издательство «Высшая школа»*

Предмет химии

Понятие о материи и движении. Весь окружающий нас многообразный мир, все существующее — это материя, которая проявляется в формах вещества и поля. *Вещество* состоит из частиц, имеющих собственную массу (массу покоя), например атомов, молекул, ионов. *Поле* — это такая форма существования материи, которая прежде всего характеризуется энергией. Посредством поля осуществляется взаимодействие между частицами вещества. В качестве примера можно привести электромагнитные и гравитационные поля.

Неотъемлемым свойством материи является движение. Материя находится в непрерывном движении, она неразрывно с ним связана. Формы движения материи очень разнообразны и взаимосвязаны друг с другом. Формы движения материи изучаются разными естественными науками: физикой, химией, биологией и др. Формы движения могут переходить друг в друга, например химическая форма движения может переходить в тепловую, тепловая в электрическую и т.д.

Мерой движения материи, его количественной характеристикой служит *энергия*. В то же время мерой инерции материи является *масса*. Поэтому энергия и масса — важнейшие взаимосвязанные свойства материи.

Закон сохранения массы и энергии. Этот закон по существу был сформулирован М. В. Ломоносовым еще в 1760 г. Современная формулировка закона сохранения массы и энергии гласит:

В изолированной системе сумма масс и энергий постоянна.

Эта формулировка учитывает, что между массой m и энергией E существует взаимосвязь согласно уравнению

$$E = mc^2,$$

где c — скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^8$ м/с.

Это соотношение между энергией света и его массой обнаружил русский физик П. Н. Лебедев. Позднее А. Эйнштейн (1905 г.) доказал, что уравнение справедливо для любых форм материи. Приведенное уравнение называют *уравнением Эйнштейна*.

Поскольку химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами, в результате их протекания происходит изменение массы. Однако энергетические эффекты реакций находятся в пределах $10 - 1\,000$ кДж (килоджоулей) на единицу количества вещества, поэтому изменение массы в соответствии с уравнением Эйнштейна происходит на уровне $10^{-10} - 10^{-8}$ г. Такое небольшое изменение массы можно не учитывать.

Следует отметить, что уравнение Эйнштейна указывает на взаимосвязь, а не на эквивалентность массы и энергии и не на их превращения друг в друга.

Определение химии. *Химия* — одна из естественных наук, изучающая химическую форму движения материи, под которой понимают качественное изменение веществ, т.е. превращение одних веществ в другие. При химических процессах происходит обмен атомами между различными веществами, перераспределение электронов между атомами, разрушение одних соединений и образование других. В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми химическими и физическими свойствами.

Химия — это наука о веществах и законах их превращений.

Современная химия — это разветвленная система многих наук: общей, неорганической, органической, физической, аналитической химии, электрохимии, биохимии и т.д. *Общая химия* изучает фундаментальные основы химии, наиболее общие законы и концепции химии, включая Периодический закон Д. И. Менделеева, теорию химической связи, основные закономерности химических процессов, учение о растворах, окислительно-восстановительные реакции и др.

Объектом изучения в химии являются химические элементы и их соединения.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядер. В свою очередь *атом* (от греч. *atomos* — неделимый) — это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Таким образом, каждому химическому элементу соответствует определенный вид атомов. Атомы данного элемента характеризуются одинаковыми свойствами.

Молекулой называют наименьшую частицу индивидуального вещества, способную к самостоятельному существованию, обладающую его основными химическими свойствами и состоящую из одинаковых или различных атомов. Молекулы могут быть одно-, двух- и многоатомными. Они являются составными частицами вещества. Если молекулы состоят из одинаковых атомов, то вещество называют *простым* (или *элементарным*); например, He, Ag, H₂, O₂, O₃, S₄, S₆, S₈, P₄. Простое вещество является формой существования химического элемента в свободном состоянии.

Если молекула вещества состоит из разных атомов, то вещество называют *сложным* (или *химическим соединением*); например, CO, H₂O, NH₃, CH₂O, HCl. Любое вещество характеризуется определенным составом (природой и числом атомов в его молекуле), строением (пространственным расположением атомов в молекуле) и определенными физическими и химическими свойствами.

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

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

Измерение вещества. Массы атомов и молекул, из которых построены все вещества, чрезвычайно малы: масса атома водорода ${}^1\text{H}$ — $1,672 \cdot 10^{-27}$ кг, масса атома кислорода ${}^{16}\text{O}$ — $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг, масса атома углерода ${}^{12}\text{C}$ — $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг. Оперировать такими значениями крайне неудобно. В связи с этим в химии используют не абсолютные (выраженные в килограммах или граммах), а относительные значения масс.

В химии принята *углеродная атомная единица массы* (а. е. м.), которая представляет собой $1/12$ массы атома углерода ${}^{12}\text{C}$:

$$1 \text{ а. е. м.} = 1/12 m({}^{12}\text{C}) \approx 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Относительная атомная масса химического элемента — это величина, равная отношению средней массы атома природной изотопной смеси элемента к $1/12$ массы атома углерода ${}^{12}\text{C}$. Например, относительная атомная масса калия равна 39,102, хлора — 35,453.

Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс всех атомов, образующих молекулу или формульную единицу данного вещества.

Относительная атомная масса и относительная молекулярная масса — величины безразмерные.

Любое вещество состоит из огромного числа частиц — атомов, молекул, ионов и т. д. Для того чтобы количественно охарактеризовать вещество, используют величину «количество вещества».

Количество вещества — это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль.

Моль — это количество вещества системы, которое содержит столько же формульных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов и т. д.), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ${}^{12}\text{C}$.

При использовании термина «моль» следует указывать частицы, к которым относится этот термин: моль молекул, моль атомов, моль ионов, моль электронов или моль других частиц или групп частиц; например, моль молекул водорода, моль атомов водорода, моль ионов водорода. Поскольку 0,012 кг углерода ${}^{12}\text{C}$ содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ атомов углерода (*постоянная Авогадро* N_A), то моль — это такое количество вещества, которое содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и др.).

Массу одного моля вещества называют *молярной массой* (M). Единицей измерения молярной массы является килограмм на моль (кг/моль) или грамм на моль (г/моль). Например, молярная масса калия $M(\text{K}) = 39,102$ г/моль, молярная масса аммиака $M(\text{NH}_3) = 17,031$ г/моль.

Полезно помнить, что значения относительной атомной массы или относительной молекулярной массы и молярной массы вещества численно совпадают.

?

1. Рассчитайте изменение массы вещества в системе, если известно, что в ходе реакции $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$ выделилось $3,35 \cdot 10^6$ Дж энергии.
2. Рассчитайте относительную молекулярную массу: а) озона; б) фосфата кальция; в) глюкозы.
3. Рассчитайте молярную массу: а) метана; б) азотной кислоты; в) сульфата алюминия.

Роль химии в изучении природы, развитии техники и решении экологических проблем

Познание химии как одной из важнейших фундаментальных естественных наук необходимо для формирования научного мировоззрения. Изучение химии играет важную роль в развитии образного мышления, в творческом росте будущих специалистов.

Важную роль играет химия в жизни каждого человека, в его практической деятельности. Особенно велико значение науки о веществе в технике, развитие которой немыслимо без понимания процессов превращения веществ. Глубокое понимание законов химии и их применение позволяют совершенствовать существующие и создавать новые процессы, машины, установки и приборы. Химизация народного хозяйства является одним из важнейших путей интенсификации его развития.

Химические реакции широко используются во многих производственных процессах. Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных материалов, продуктов питания непосредственно связано с химическими реакциями.

В настоящее время, например, электрическую и механическую энергию получают в основном преобразованием химической энергии природного топлива. В процессе этого преобразования происходят сложные химические реакции: горения, взаимодействия воды и ее примесей с металлами и т. п. Без понимания этих процессов невозможно обеспечить эффективную работу электростанций и двигателей внутреннего сгорания. Использование химических реакций в ряде производственных процессов позволяет резко повысить производительность труда и качество продукции.

Понимание законов химии и их использование исключительно важно при решении проблемы повышения эффективности производства и качества продукции, так как ухудшение качества и надежности продукции во многих случаях вызывается нежелательными химическими процессами, например коррозией металлов, старением полимеров и т. п.

Изучение механизмов химических реакций позволяет выбирать рациональные методы охраны окружающей среды, создавать новые безопасные процессы и материалы.

Химизация любой отрасли народного хозяйства приносит большой экономический эффект. Возросла роль химии в развитии машиностроения, электротехники, микроэлектроники, радиотехники, космической техники, автоматики, вычислительной техники и других областей.

Для развития новой техники необходимы материалы с особыми свойствами, которых нет в природе: сверхчистые, сверхтвердые, сверхпроводящие, жаростойкие и т. п. Такие материалы поставяет современная химическая промышленность.

Таким образом, очевидна важность изучения химии при подготовке по любой специальности (любому направлению). В электротехнической промышленности, например, более 80 % продукции выпускается с применением полимерных материалов.

Основные количественные (стехиометрические)¹⁾ законы химии

❖ **Закон постоянства состава вещества.** Согласно современной формулировке закона *постоянства состава вещества*:

Каждое молекулярное химически чистое соединение всегда имеет один и тот же количественный состав независимо от способа его получения.

Закон появился в результате длительного (1801 — 1808 гг.) спора французских химиков — Ж. Пруста, считавшего, что отношения между элементами, образующими соединения, должны быть постоянными, и К. Бертолле, который полагал, что состав химических соединений является переменным. Хотя закон постоянства состава вещества сыграл важную роль в развитии химии и до сих пор сохранил свое значение, выяснилось, что не все соединения имеют постоянный состав. В 1912 — 1913 гг. Н. С. Курнаков установил, что существуют соединения переменного состава, которые он предложил назвать *бертоллидами*. К бертоллидам относят многие кристаллические соединения: оксиды, карбиды, нитриды, фосфиды и т. д. Например, в зависимости от способа получения состав оксида титана может изменяться от $\text{TiO}_{0,6}$ до $\text{TiO}_{1,25}$. Соединения постоянного состава по предложению Н. С. Курнакова называют *дальтонидами*.

Закон эквивалентов. В результате работ И. Рихтера (1792 — 1800 гг.) был открыт закон *эквивалентов*:

Все вещества реагируют в эквивалентных отношениях.

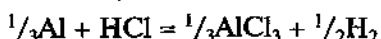
Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях либо одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Например, эквивалентом гидроксида калия и соляной кислоты будут соответственно KOH и HCl , серной кислоты — $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$, фосфорной кислоты — $\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$, хлорида алюминия — $\frac{1}{3}\text{AlCl}_3$, хлорида титана — $\frac{1}{4}\text{TiCl}_4$. Моль эквивалентов содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ эквивалентов.

Следовательно, закон *эквивалентов* можно сформулировать в следующем виде:

Один моль эквивалентов одного вещества реагирует с одним молем эквивалентов другого вещества, или массы участвующих в реакции веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Например, в реакции



один моль эквивалентов алюминия ($\frac{1}{3}$ моль Al) реагирует с одним молем эквивалентов соляной кислоты (1 моль HCl) с образованием одного моля

¹⁾ *Стехиометрией реакции* называют отношение между количествами вещества реагентов и продуктов реакции.

эквивалентов хлорида алюминия ($\frac{1}{3}$ моль AlCl_3) и одного моля эквивалентов водорода ($\frac{1}{2}$ моль H_2).

♦ **Закон кратных отношений**¹. Закон, предложенный Дж. Дальтоном (1803 г.), гласит:

Если два элемента образуют несколько различных соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как целые числа.

Например, массовые соотношения элементов C : O в оксидах CO_2 и CO равны 12 : 32 и 12 : 16. Следовательно, массовое отношение кислорода, связанное с постоянной массой углерода в CO_2 и CO, равно 2 : 1. На основе этого закона Дж. Дальтон ввел понятие относительной атомной массы, за единицу которой он принял массу атома водорода. Как указывалось выше, в настоящее время за единицу относительной атомной массы принята $\frac{1}{12}$ массы атома углерода ^{12}C .

- ?
4. Укажите эквивалент ионов олова в следующих реакциях:
а) $\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$;
б) $\text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_4$.
Определите массу моля эквивалентов.
 5. Определите массу 1 моля эквивалентов ионов Fe^{3+} в реакциях восстановления:
а) $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$;
б) $\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$.
 6. Рассчитайте, сколько граммов цинка растворили в соляной кислоте, если при температуре 291 К и давлении 101,3 кПа выделилось 119,4 мл водорода.

¹ Закон кратных отношений справедлив для молекулярных соединений.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

В первом разделе учебника будут рассмотрены основные вопросы строения вещества: модели строения атома; электронное строение атома; теория химической связи, объясняющая механизм взаимодействия между атомами; основные виды взаимодействия молекул; различные агрегатные состояния вещества; зависимость свойств вещества от его строения.

Глава 1

СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Фундаментальным законом природы и теоретической базой химии является Периодический закон химических элементов, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 г. на основе глубоких знаний в области химии и гениальной интуиции. Позднее закон получил теоретическую интерпретацию на основе моделей строения атома.

§ 1.1. Первые модели строения атома

Открытие субатомных частиц. В 1897 г. Дж. Томсон (Англия) открыл электрон, а в 1909 г. Р. Малликен определил его заряд, который равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Масса электрона составляет $9,11 \cdot 10^{-28}$ г.

В 1910 г. в лаборатории Э. Резерфорда (Англия) в опытах по бомбардировке металлической фольги α -частицами было установлено, что некоторые α -частицы рассеиваются фольгой. Отсюда Э. Резерфорд заключил, что в центре атома существует положительно заряженное ядро малого размера, окруженное электронами. Наличие положительного ядра в атоме получило подтверждение в дальнейших экспериментах. Радиусы ядер составляют $10^{-15} - 10^{-14}$ м, т.е. в $10^4 - 10^5$ раз меньше размера атома.

Э. Резерфорд предсказал существование протона и его массу, которая в 1800 раз превышает массу электрона.

Атомное ядро. Согласно *протонно-нейтронной теории*, выдвинутой российскими учеными Д. И. Иваненко и Е. Н. Гапоном, а также немецким ученым В. Гейзенбергом, атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, называемых *нуклонами*.

Протон p — это частица, имеющая массу $1,672 \cdot 10^{-27}$ кг и положительный заряд $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. **Нейтрон n** — незаряженная частица, обладающая массой $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг.

Заряд ядра равен целому числу¹ Z единиц зарядов протона. Его указывают слева внизу у символа элемента. Сумму протонов Z и нейтронов N , содержащихся в ядре атома, называют **ядерным массовым числом A** (или просто — **массовым числом**): $A = Z + N$. Массовое число обычно указывают слева вверху у символа элемента. Так, запись ^{12}C обозначает атом углерода с массовым числом 12.

Масса ядра всегда меньше суммы масс нуклонов, входящих в это ядро. Разность между массой ядра и массой нуклонов называют **дефектом массы**. Например, масса атома гелия равна 4,0015 а. е. м., в то время как сумма масс двух протонов и двух нейтронов составляет 4,0319 а. е. м.; следовательно, дефект массы равен 0,0304 а. е. м. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна:

$$E = mc^2,$$

где E — энергия; m — масса; c — скорость света.

Согласно этому уравнению уменьшение массы на 0,0304 а. е. м. при образовании ядра гелия из двух протонов и двух нейтронов соответствует выделению энергии $4,52 \cdot 10^{-12}$ Дж или $2,72 \cdot 10^9$ кДж на 1 моль ядер гелия. Следовательно, средняя энергия связи в ядре гелия на 1 моль нуклонов составляет $6,8 \cdot 10^8$ кДж, т.е. в миллионы раз превышает энергию связи атомов в молекулах.

В последние десятилетия установлено, что нуклоны состоят из элементарных частиц, называемых **кварками**. К настоящему времени насчитывается уже 18 типов кварков. На современном уровне для объяснения природы химических процессов и свойств химических систем пока не требуется привлечение элементарных частиц этих типов, поэтому в данном учебнике они не рассматриваются.

Изотопы. Существуют ядра с одним и тем же значением Z , но с разным значением A , т.е. ядра с различным содержанием нейтронов. Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра, но разное число нейтронов, называют **изотопами**. Так, символами $^{12}_6\text{C}$ и $^{13}_6\text{C}$ обозначают изотопы углерода. Большинство химических элементов является совокупностями изотопов. Например, природный кислород состоит из изотопов $^{16}_8\text{O}$ (99,76 %), $^{17}_8\text{O}$ (0,04 %) и $^{18}_8\text{O}$ (0,2 %), природный хлор — из изотопов $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,53 %) и $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,47 %). Наличие нескольких изотопов у элементов — основная причина дробных значений относительных атомных масс элементов. Наиболее многочисленны (по 6—10) изотопы элементов с зарядом ядра от 40 до 56, т.е. элементов, расположенных в середине Периодической системы. При этом число устойчивых (стабильных) изотопов меньше числа неустойчивых, т.е. радиоактивных. Элементы начиная с 84-го (полоний) состоят только из неустойчивых изотопов.

¹ Число Z (заряд ядра) равно порядковому (атомному) номеру элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева.

При $Z > 92$ изотопы становятся настолько нестабильными, что все тяжелые элементы начиная с нептуния ($Z = 93$) получены искусственным путем.

Поскольку изотопы одного и того же элемента имеют одинаковый заряд ядра и, соответственно, одинаковое электронное строение, химические свойства их практически тождественны. Исключение составляют изотопы легких элементов, атомные массы которых существенно различаются. У таких изотопов и их соединений наблюдается заметное отличие химических свойств. Примерами таких изотопов могут быть протий ${}^1\text{H}$; дейтерий ${}^2\text{H}$ (D) и тритий ${}^3\text{H}$ (T).

Модель строения атома Резерфорда. В 1910 г. Э. Резерфорд предложил *планетарную модель атома*, состоящего из тяжелого ядра, вокруг которого двигаются по орбитам электроны, подобно планетам Солнечной системы. Однако, как показывает теория электромагнитного поля, электроны в этом случае должны двигаться по спирали, непрерывно излучая энергию, и падать на ядро.

Атомные спектры. При нагревании вещество испускает лучи (излучение). Если излучение имеет одну длину волны, то оно называется *монохроматическим*. В большинстве же случаев излучение характеризуется несколькими длинами волн. При разложении излучения на монохроматические компоненты получают спектр излучения, где отдельные его составляющие выражены спектральными линиями.

На рис. 1.1 показан спектр электромагнитного излучения. Спектры, полученные при излучении свободными или слабо связанными атомами (например, в газах или парах), называют *атомными спектрами*. На рис. 1.2 приведен атомный спектр водорода. Длины волн, соответствующие атомному спектру водорода, определяются *уравнением Бальмера*:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.1)$$

где λ — длина волны; R — постоянная Ридберга ($109\,673\text{ см}^{-1}$); n, m — целые числа ($n = 1$ — для серии Лаймана; $n = 2$ — для серии Бальмера; $n = 3$ — для серии Пашена; $m = 2, 3, 4$ — для серии Лаймана; $m = 3, 4, 5$ — для серии Бальмера; $m = 4, 5, 6$ — для серии Пашена).

Кванты и модель строения атома Бора. В 1900 г. М. Планк (Германия) высказал предположение, что вещества поглощают и испускают энергию дискретными порциями, названными им *квантами*.

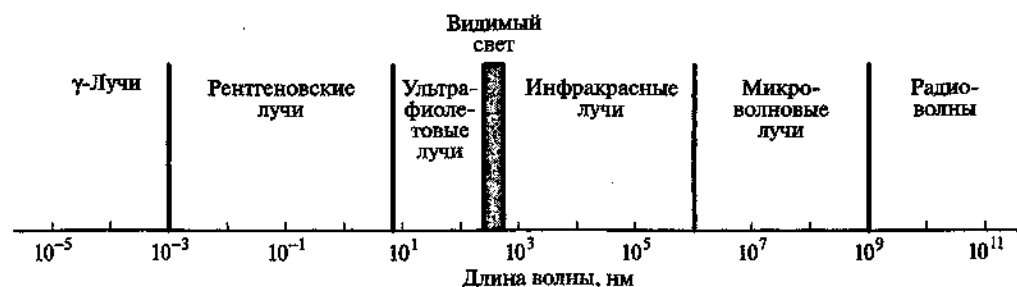


Рис. 1.1. Спектр электромагнитного излучения

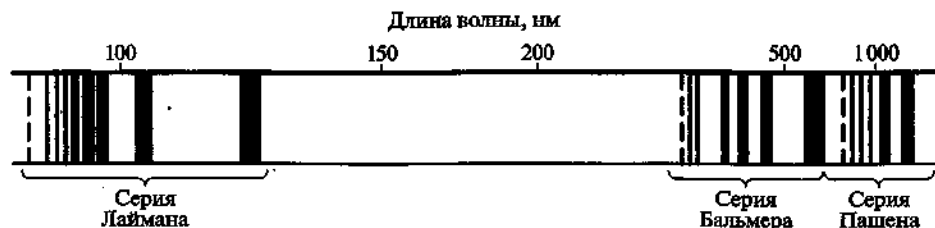


Рис. 1.2. Атомный спектр водорода

Энергия кванта E пропорциональна частоте излучения (колебания) ν :

$$E = h\nu, \quad (1.2)$$

где h — постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); $\nu = c/\lambda$ (c — скорость света; λ — длина волны).

В 1910 г. датский ученый Н. Бор, используя модель Резерфорда и теорию Планка, предложил *модель строения атома водорода*, согласно которой электроны двигаются вокруг ядра не по любым, а лишь по разрешенным орбитам, на которых электрон обладает определенной энергией. При переходе электрона с одной орбиты на другую атом поглощает или испускает энергию в виде квантов. Каждая орбита имеет номер n (1, 2, 3, 4, ...), который назвали *главным квантовым числом*. Н. Бор вычислил радиусы орбит. Радиус первой орбиты составил $5,29 \cdot 10^{-11}$ м, радиус других орбит (r_n) равен

$$r_n = 5,29 \cdot 10^{-11} n^2. \quad (1.3)$$

Энергия электрона (эВ)¹ зависит от значения главного квантового числа n :

$$E_n = -13,6 \frac{1}{n^2}. \quad (1.4)$$

Отрицательное значение энергии означает устойчивость системы. Система тем более устойчива, чем ниже ее энергия (т.е. чем меньше отрицательное значение энергии). Атом водорода обладает минимальной энергией, когда электрон находится на первой орбите ($n = 1$). Такое состояние называют *основным*. При переходе электрона на более высокие орбиты атом становится *возбужденным*. Такое состояние атома неустойчиво. При переходе с верхней орбиты на нижнюю атом излучает квант света, что экспериментально обнаруживают в виде серий атомного спектра (см. рис. 1.2, 1.3). Значения n и m в уравнении (1.1) соответствуют значениям главных квантовых чисел орбит, с которых электрон переходит (m) и на которые электрон переходит (n).

Теория Бора позволила рассчитать энергию электронов, значения квантов энергии, испускаемых при переходе электрона с одного уровня на другой. Теория Бора получила экспериментальное подтверждение, но она не смогла объяснить поведение электрона в магнитном поле и все атомные спектральные линии. Теория Бора оказалась неприменима для многоэлектронных ато-

¹ В уравнении (1.4) энергия выражена в электрон-вольтах (эВ): 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Для одного моля частиц 1 эВ = 96,5 кДж/моль.

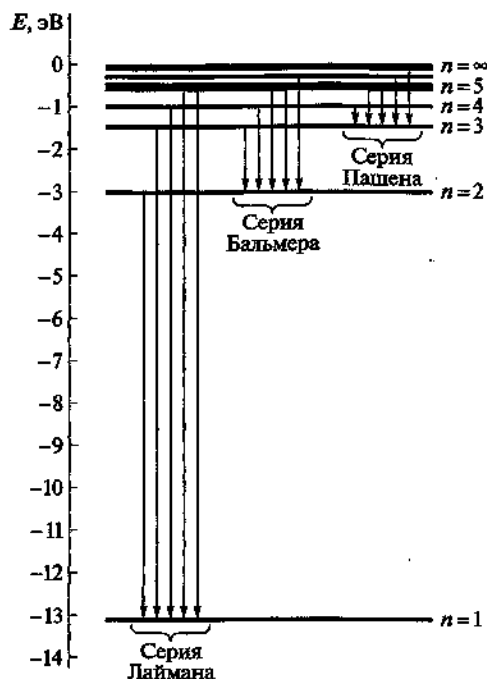


Рис. 1.3. Схема энергетических уровней и квантовые переходы в атоме водорода

мов. Возникла необходимость в новой модели атома, основанной на открытиях в микромире.

- ?
- 1.1. Вспомните, какие физические явления и каким образом доказывают двойственную природу частиц микромира.
 - 1.2. Охарактеризуйте модели строения атома, предложенные Э.Резерфордом и Н.Бором. В чем их достоинства и недостатки?
 - 1.3. Сколько протонов и нейтронов содержат ядра атомов ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O ?

§ 1.2. Квантово-механическая модель строения атома водорода

Основные уравнения и принципы. В 1905 г. А. Эйнштейн предсказал, что любое излучение представляет собой поток квантов энергии, называемых *фотонами*. Из теории Эйнштейна следует, что свет имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу.

В 1924 г. Луи де Бройль (Франция) выдвинул предположение, что электрон также характеризуется корпускулярно-волновым дуализмом. Позднее это было подтверждено на опытах по дифракции электронов на кристаллах.

Луи де Бройль предложил уравнение, связывающее длину волны λ электрона или любой другой частицы с ее массой m и скоростью v :

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (1.5)$$

Волны частиц материи Л. де Бройль назвал *материальными волнами*. Они свойственны всем частицам или телам, но, как следует из уравнения (1.5), для макротел длина волны настолько мала, что в настоящее время не может быть обнаружена. Так, например, для тела массой 1 000 кг, движущегося со скоростью 108 км/ч (30 м/с), длина волны равна $2,21 \cdot 10^{-38}$ м.

В 1927 г. В. Гейзенберг (Германия) постулировал *принцип неопределенности*, согласно которому положение и импульс движения субатомной частицы (микрочастицы) принципиально невозможно определить в любой момент времени с абсолютной точностью. В каждый момент времени можно определить только одно из этих свойств. Э. Шредингер (Австрия) в 1926 г. вывел уравнение, описывающее поведение электрона в атоме. Работы М. Планка, А. Эйнштейна, Н. Бора, Л. де Бройля, В. Гейзенберга, а также Э. Шредингера, предложившего волновое уравнение, заложили основу *квантовой механики*, изучающей состояние, движение и взаимодействие электронов.

Орбиталь. В соответствии с квантово-механическими представлениями невозможно точно определить энергию и положение электрона, поэтому в квантово-механической модели атома используют вероятностный подход для характеристики положения электрона. Вероятность нахождения электрона в определенной области пространства описывают *волновой функцией* ψ , которая характеризует амплитуду волны как функцию координат электрона. В наиболее простом случае эта функция зависит от трех пространственных координат и называется «орбиталью».

Согласно определению волновой функции *орбиталью* называют область околоядерного пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона. Необходимо отметить, что понятие «орбиталь» существенно отличается от понятия «орбита», которое в теории Бора означает путь электрона вокруг ядра. Орбиталь характеризует вероятность нахождения электрона в определенном пространстве вокруг ядра атома. Орбиталь ограничена в трехмерном пространстве поверхностями той или иной формы. Размер области пространства, которую занимает орбиталь, обычно таков, чтобы вероятность нахождения электрона внутри этой области составляла не менее 95 %.

Электрон несет отрицательный заряд, поэтому его орбиталь представляет собой определенное распределение заряда, которое получило название *электронное облако*. Следствием решения уравнения Шредингера для атома водорода являются три квантовых числа, характеризующих поведение электрона в атоме: главное, орбитальное и магнитное. Эти же квантовые числа характеризуют состояние электрона любого атома Периодической системы элементов.

Квантовые числа. Для характеристики поведения электрона в атоме введены квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное и спинное.

Главное квантовое число n определяет энергию и размеры электронных орбиталей. Главное квантовое число принимает значения 1, 2, 3, 4, 5, ... и ха-

рактизует оболочку, или энергетический уровень. Чем больше значение n , тем выше энергия. Оболочки (уровни) имеют буквенные обозначения: K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), N ($n = 4$), O ($n = 5$). Переходы электронов с одной оболочки (уровня) на другую сопровождаются выделением квантов энергии, которые могут проявляться в виде линий спектров (см. рис. 1.2, 1.3).

Орбитальное квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Электронные оболочки расщеплены на подоболочки, поэтому орбитальное квантовое число также характеризует энергетические подуровни в электронной оболочке атома.

Орбитальные квантовые числа принимают целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Подоболочки также обозначают буквами:

Подоболочка (подуровень).....	s	p	d	f
Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3

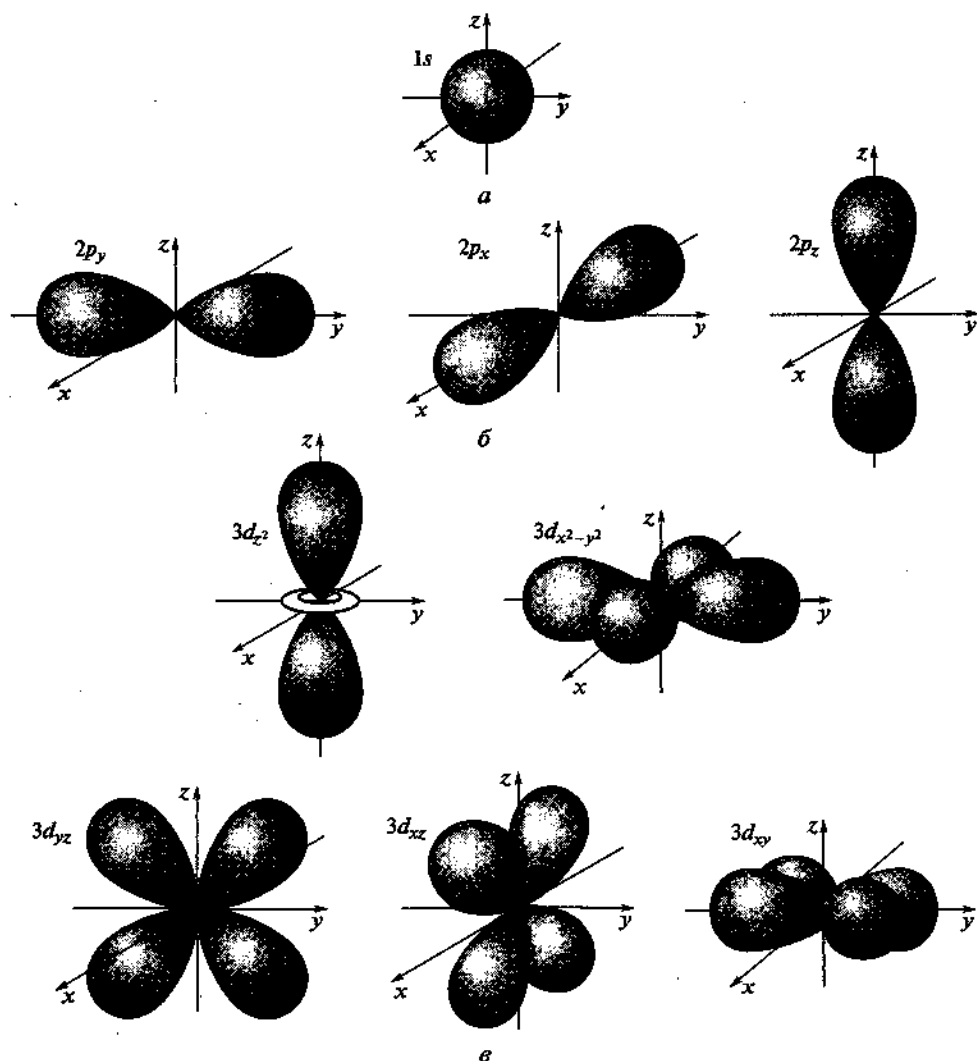


Рис. 1.4. Форма электронных облаков атомных орбиталей s (а), p (б), d (в)

Электроны с орбитальным квантовым числом $l=0$ называют *s-электронами*. Орбитали и электронные облака *s*-электронов имеют сферическую форму (рис. 1.4, а).

Электроны с орбитальным квантовым числом $l=1$ называют *p-электронами*. Орбитали и электронные облака *p*-электронов имеют форму, напоминающую гантель (рис. 1.4, б).

Электроны с орбитальным квантовым числом $l=2$ называют *d-электронами*. Орбитали *d*-электронов имеют более сложную форму, чем *p*-электронов (рис. 1.4, в).

Наконец, электроны с орбитальным квантовым числом $l=3$ получили название *f-электронов*. Форма их орбиталей еще сложнее, чем форма орбиталей *d*-электронов.

В одной и той же электронной оболочке (уровне) энергия подуровней (подуровней) возрастает в ряду (рис. 1.5):

$$E_s < E_p < E_d < E_f$$

В первой оболочке ($n=1$) может быть одна *s*-подоболочка, во второй ($n=2$) — две (*s*- и *p*-подоболочки), в третьей ($n=3$) — три (*s*-, *p*- и *d*-подоболочки), в четвертой ($n=4$) — четыре (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-подоболочки).

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве (см. рис. 1.4).

Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая нуль. Например, для $l=3$ магнитные квантовые числа имеют значения $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, т.е. в данной подоболочке (*f*-подоболочке) существует семь орбиталей. Соответственно в подоболочке *s* ($l=0$) имеется одна орбиталь ($m_l=0$), в подоболочке *p* ($l=1$) — три орбитали ($m_l=-1, 0, +1$), в подоболочке *d* ($l=2$) — пять орбиталей ($m_l=-2, -1, 0, +1, +2$) (см. рис. 1.4).

Атомная орбиталь. Каждая электронная орбиталь в атоме (атомная орбиталь) может характеризоваться тремя квантовыми числами n, l, m_l . Как следует из табл. 1.1, общее число атомных орбиталей в оболочке равно n^2 .

Условно атомную орбиталь обозначим в виде клеточки □. Тогда для *s*-подоболочки имеем одну атомную орбиталь □, для *p*-подоболочки — три атомные орбитали □□□, для *d*-подоболочки — пять атомных орбиталей □□□□□, для *f*-подоболочки — семь атомных орбиталей □□□□□□□.

Спиновое квантовое число m_s . Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов. Каждый электрон также характеризуется

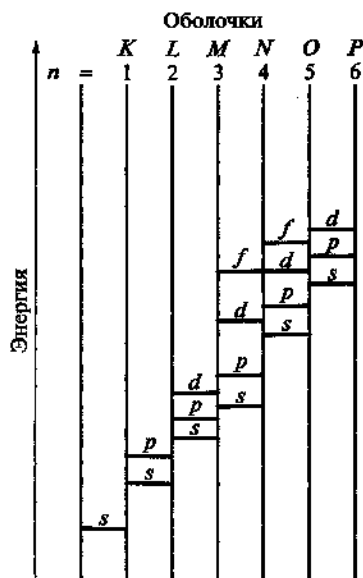


Рис. 1.5. Примерная схема относительного расположения энергетических подуровней в многоэлектронных атомах

Таблица 1.1. Квантовые числа электронных оболочек ($n = 1-4$)

Оболочка		Подоболочка		Атомная орбиталь		
n	Обозначение	l	Обозначение	m_l	Число атомных орбиталей	Общее число атомных орбиталей
1	K	0	s	0	1	1
2	L	0	s	0	1	4
		1	p	-1, 0, +1	3	
3	M	0	s	0	1	9
		1	p	-1, 0, +1	3	
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5	
4	N	0	s	0	1	16
		1	p	-1, 0, +1	3	
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5	
		3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	

собственным механическим моментом движения, который получил название *спин*.

Спиновое квантовое число m_s имеет только два значения $+1/2$ и $-1/2$. Положительное и отрицательное значения спина связаны с его направлением. Электроны с разными спинами обычно обозначают противоположно направленными стрелками $\uparrow\downarrow$.

Таким образом, состояние электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l и m_s .

- ?
- 1.4. Рассчитайте длину волны тела массой 1 кг, движущегося со скоростью 1 м/с, учитывая единицу измерения джоуля — $[м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}]$.
 - 1.5. Рассчитайте максимальное число электронов, которые могут находиться в оболочках M и N .
 - 1.6. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: n , m_l и m_s . Приведите примеры.

§ 1.3. Строение многоэлектронных атомов

Электронные конфигурации атомов. Запись распределения электронов в атоме по оболочкам, подоболочкам и орбиталям получила название *электронной конфигурации* атома элемента. Обычно электронную конфигурацию приводят для основного состояния атома. В случае если один или несколько электронов находятся в возбужденном состоянии, то и электронная конфи-

гурация будет характеризовать возбужденное состояние атома. При записи электронной конфигурации цифрами указывают главное квантовое число (n), латинскими буквами — подоболочки (s, p, d или f), а в верхнем индексе приводят число электронов в данной подоболочке. Например, электронная конфигурация атома водорода — $1s^1$, лития — $1s^2 2s^1$, бора — $1s^2 2s^2 2p^1$, магния — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, титана — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

При составлении электронных конфигураций многоэлектронных атомов учитывают принцип минимальной энергии, принцип Паули, правило Хунда и правило Клечковского.

Принцип минимальной энергии. Согласно этому принципу электроны в основном состоянии заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбиталей. Первыми заполняются орбитали с минимальными уровнями энергии. В многоэлектронных атомах электроны испытывают не только притяжение ядер, но и отталкивание электронов, находящихся ближе к ядру и экранирующих ядро от более далеко расположенных электронов. Поэтому последовательность возрастания энергий орбиталей, а значит, и порядок заполнения орбиталей усложняются.

Правило Клечковского. Увеличение энергии и, следовательно, заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел ($n + l$), а при равной сумме ($n + l$) — в порядке возрастания значения n . В соответствии с этим правилом подоболочки в порядке возрастания энергии выстраиваются в следующий ряд (см. рис. 1.5):

$$1s < 2s < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < 7s \text{ и т.д.}$$

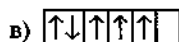
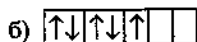
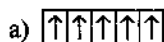
Исключение составляют d - и f -элементы с полностью и наполовину заполненными подоболочками, у которых наблюдается так называемый провал электронов, например Cu, Ag, Cr, Mo, Pd, Pt. Это явление будет рассмотрено далее.

Принцип Паули. В 1925 г. П. Паули постулировал *принцип запрета*, согласно которому в атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковым набором квантовых чисел n, l, m_l, m_s . Отсюда следует, что на каждой орбитали может быть не более двух электронов, причем они должны иметь противоположные (антипараллельные) спины, т.е. допускается заполнение $\uparrow\downarrow$ и не допускается заполнение $\downarrow\downarrow$ и $\uparrow\uparrow$.

Правило Хунда. В соответствии с этим правилом заполнение орбиталей одной подоболочки в основном состоянии атома начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. После того как одиночные электроны займут все орбитали в данной подоболочке, орбитали заполняются вторыми электронами с противоположными спинами. Например, у атома азота в основном состоянии p -подоболочка $2p^3$ заполняется по одному электрону $\uparrow\uparrow\uparrow$, а у атома кислорода (подоболочка $2p^4$) начинается заполнение p -орбитали вторым электроном $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$.

? 1.7. Укажите, какие атомные орбитали в многоэлектронном атоме будут заполняться в первую очередь: $5s$ или $4d$. Какое правило вы использовали для ответа на этот вопрос?

1.8. Укажите, в каком случае атомные орбитали заполнены правильно, а в каком — неправильно:



Какое правило вы использовали для ответа на этот вопрос?

- 1.9. Составьте электронную конфигурацию атомов магния, фосфора, аргона, железа в основном состоянии.

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

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и электронная структура атомов. В 1869 г. Д. И. Менделеев сообщил об открытии *Периодического закона*, современная формулировка которого следующая:

Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов.

Наглядным выражением закона служит Периодическая система (таблица) Д. И. Менделеева. К настоящему времени предложено большое число вариантов системы. Наиболее общепризнанными являются короткопериодная и длиннопериодная таблицы, приведенные на первом и втором форзацах учебника.

Рассмотрим связь между положением элемента в Периодической системе и электронным строением его атомов. У каждого последующего элемента Периодической системы на один электрон больше, чем у предыдущего. Полные электронные конфигурации элементов первых двух периодов приведены в табл. 1.2.

Первый период состоит из двух элементов: водорода и гелия. Атомом гелия заканчивается формирование *K*-оболочки атома, обозначим ее — [He]. Электрон, который последним заполняет орбитали атома, называют *формирующим*. Элемент относят к определенной группе на основании типа формирующего электрона. В данном случае оба элемента имеют формирующие *s*-электроны и называются *s*-элементами.

У элементов второго периода формируется *L*-оболочка, заполняют *s*- и *p*-подоболочки. Формирующими электронами у первых двух элементов являются *s*-электроны, поэтому литий и бериллий относят к *s*-элементам.

Таблица 1.2. Электронные конфигурации элементов первых двух периодов

Атомный номер	Элемент	Электронная конфигурация	Атомный номер	Элемент	Электронная конфигурация
1	Водород	$1s^1$	6	Углерод	$1s^2 2s^2 2p^2$
2	Гелий	$1s^2$	7	Азот	$1s^2 2s^2 2p^3$
3	Литий	$1s^2 2s^1$	8	Кислород	$1s^2 2s^2 2p^4$
4	Бериллий	$1s^2 2s^2$	9	Фтор	$1s^2 2s^2 2p^5$
5	Бор	$1s^2 2s^2 2p^1$	10	Неон	$1s^2 2s^2 2p^6$

Остальные шесть элементов периода входят в число *p*-элементов, так как формирование их орбиталей заканчивается *p*-электроном. У элемента неона полностью заполнена *2p*-подоболочка, обозначим его электронную конфигурацию — [Ne].

В табл. 1.3 даны в краткой записи электронные конфигурации элементов в основном состоянии.

Третий период начинается с натрия, электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, и заканчивается аргоном с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Обозначим электронную конфигурацию аргона — [Ar].

Хотя на третьем уровне (оболочка *M*) имеется подоболочка *3d*, которая остается незаполненной, в четвертом периоде начинает формироваться следующая оболочка *N* ($n = 4$) и период начинается с *s*-элемента калия: [Ar] $4s^1$. Это обусловлено тем, что энергия подуровня *4s* несколько ниже, чем энергия подуровня *3d* (см. рис. 1.5). В соответствии с правилом Клечковского значение $(n + l)$ для подуровня *4s* ниже $(n + l = 4 + 0 = 4)$, чем для подуровня *3d* ($n + l = 3 + 2 = 5$). После заполнения *4s*-подоболочки заполняется *3d*-подоболочка. Элементы от скандия [Ar] $3d^1 4s^2$ до цинка [Ar] $3d^{10} 4s^2$, которые имеют формирующие *d*-электроны, относят к *d*-элементам.

Как следует из табл. 1.3, у хрома на *4s*-подоболочке остается один электрон, а на *3d*-подоболочке вместо четырех оказывается пять *d*-электронов. Такое явление получило название «провал» электрона с *s*- на *d*-подоболочку. Это обусловлено более низкой энергией конфигурации $3d^5 4s^1$ по сравнению с конфигурацией $3d^4 4s^2$. «Провал» электронов наблюдается и у других атомов, например у атомов Cu, Nb, Mo, Pt, Pd (см. табл. 1.3).

Четвертый период завершается формированием подоболочки *4p* у криптона [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$, или [Kr]. Всего в четвертом периоде 18 элементов.

Пятый период аналогичен четвертому периоду. Он начинается с *s*-элемента рубидия [Kr] $5s^1$ и заканчивается *p*-элементом ксеноном [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$, или [Xe], и включает десять *4d*-элементов от иттрия до кадмия. Всего в пятом периоде 18 элементов.

В шестом периоде, как и в пятом, после заполнения *s*-подоболочки начинается формирование *d*-подоболочки предвнешнего уровня у лантана. Однако у следующего элемента энергетически выгоднее формирование *4f*-подоболочки по сравнению с *5d*-подоболочкой. Поэтому после лантана следует 14 лантаноидов с формирующими *f*-электронами, т.е. *f*-элементов от церия Ce [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$ до лютеция Lu [Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$. Затем продолжается заполнение оставшихся орбиталей в *5d*-подоболочке и *6p*-подоболочке. Период завершает радон [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$, или [Rn]. Таким образом, в периоде 32 элемента: два *s*-элемента, шесть *p*-элементов, десять *d*-элементов и четырнадцать *f*-элементов.

Седьмой период начинается и продолжается аналогично шестому периоду, однако формирование его не завершено. Он также имеет вставную декаду из *d*-элементов и четырнадцать *5f*-элементов (актиноидов). К настоящему времени имеют названия 112 элементов, в том числе десять *6d*-элементов: № 89 — актиний (Ac), № 104 — резерфордий (Rf), № 105 — дубний (Db), № 106 — сиборгий (Sg), № 107 — борий (Bh), № 108 — хассий (Hs), № 109 — мейтнерий (Mt), № 110 — дармштадтий (Ds), № 111 — ренгений (Rg), № 112 — коперниций (Cn).

Таблица 1.3. Электронные конфигурации атомов элементов

Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация	Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация
<i>Первый период</i>			<i>Четвертый период</i>		
1	H	$1s^1$	25	Mn	$[\text{Ar}]3d^5 4s^2$
2	He	$1s^2$	26	Fe	$[\text{Ar}]3d^6 4s^2$
<i>Второй период</i>			27	Co	$[\text{Ar}]3d^7 4s^2$
3	Li	$[\text{He}]2s^1$	28	Ni	$[\text{Ar}]3d^8 4s^2$
4	Be	$[\text{He}]2s^2$	29	Cu	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$
5	B	$[\text{He}]2s^2 2p^1$	30	Zn	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$
6	C	$[\text{He}]2s^2 2p^2$	31	Ga	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$
7	N	$[\text{He}]2s^2 2p^3$	32	Ge	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^2$
8	O	$[\text{He}]2s^2 2p^4$	33	As	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$
9	F	$[\text{He}]2s^2 2p^5$	34	Se	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^4$
10	Ne	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	35	Br	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$
<i>Третий период</i>			36	Kr	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$
11	Na	$[\text{Ne}]3s^1$	<i>Пятый период</i>		
12	Mg	$[\text{Ne}]3s^2$	37	Rb	$[\text{Kr}]5s^1$
13	Al	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	38	Sr	$[\text{Kr}]5s^2$
14	Si	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2$	39	Y	$[\text{Kr}]4d^1 5s^2$
15	P	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$	40	Zr	$[\text{Kr}]4d^2 5s^2$
16	S	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	41	Nb	$[\text{Kr}]4d^4 5s^1$
17	Cl	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	42	Mo	$[\text{Kr}]4d^5 5s^1$
18	Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	43	Tc	$[\text{Kr}]4d^5 5s^2$
<i>Четвертый период</i>			44	Ru	$[\text{Kr}]4d^7 5s^1$
19	K	$[\text{Ar}]4s^1$	45	Rh	$[\text{Kr}]4d^8 5s^1$
20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$	46	Pd	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^0$
21	Sc	$[\text{Ar}]3d^1 4s^2$	47	Ag	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^1$
22	Ti	$[\text{Ar}]3d^2 4s^2$	48	Cd	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2$
23	V	$[\text{Ar}]3d^3 4s^2$	49	In	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^1$
24	Cr	$[\text{Ar}]3d^5 4s^1$	50	Sn	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^2$

Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация	Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация
51	Sb	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	78	Pt	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$
52	Te	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$	79	Au	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$
53	I	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$	80	Hg	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$
54	Xe	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$	81	Tl	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
<i>Шестой период</i>			82	Pb	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
55	Cs	$[\text{Xe}]6s^1$	83	Bi	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
56	Ba	$[\text{Xe}]6s^2$	84	Po	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
57	La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	85	At	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
58	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	86	Rn	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
59	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	<i>Седьмой период</i>		
60	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	87	Fr	$[\text{Rn}]7s^1$
61	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	88	Ra	$[\text{Rn}]7s^2$
62	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	89	Ac	$[\text{Rn}]6d^17s^2$
63	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	90	Th	$[\text{Rn}]6d^27s^2$
64	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	91	Pa	$[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$
65	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	92	U	$[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$
66	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	93	Np	$[\text{Rn}]5f^46d^17s^2$
67	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	94	Pu	$[\text{Rn}]5f^67s^2$
68	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	95	Am	$[\text{Rn}]5f^77s^2$
69	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	96	Cm	$[\text{Rn}]5f^76d^17s^2$
70	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	97	Bk	$[\text{Rn}]5f^86d^17s^2$
71	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	98	Cf	$[\text{Rn}]5f^{10}7s^2$
72	Hf	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$	99	Es	$[\text{Rn}]5f^{11}7s^2$
73	Ta	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^36s^2$	100	Fm	$[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$
74	W	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$	101	Md	$[\text{Rn}]5f^{13}7s^2$
75	Re	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$	102	No	$[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$
76	Os	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^66s^2$	103	Lr	$[\text{Rn}]5f^{14}6d^17s^2$
77	Ir	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$	104	Rf	$[\text{Rn}]5f^{14}6d^27s^2$

Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация	Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация
105	Db	$[Rn]5f^{14}6d^37s^2$	108	Hs	$[Rn]5f^{14}6d^67s^2$
106	Sg	$[Rn]5f^{14}6d^47s^2$	109	Mt	$[Rn]5f^{14}6d^77s^2$
107	Bh	$[Rn]5f^{14}6d^57s^2$	110	Ds	$[Rn]5f^{14}6d^97s^1$

Структура Периодической системы. Кратко охарактеризуем основные варианты Периодической системы элементов. В короткопериодном варианте (см. первый форзац) Периодическая система элементов состоит из периодов, групп и подгрупп. *Периодом* называют ряд элементов, размещенных в порядке возрастания заряда ядра атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (или до ns^2 в первом периоде). Периоды начинаются с s -элемента и заканчиваются p -элементом (в первом периоде — s -элементом). *Малые периоды* содержат 2 и 8 элементов, *большие периоды* — 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным.

В системе имеется восемь *групп*, что соответствует максимальному числу электронов на внешних подоболочках. Группы делят на главные (основные) и побочные подгруппы. Подгруппы включают элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). В *главные подгруппы* (подгруппы А) входят s - и p -элементы малых и больших периодов. К *побочным подгруппам* (подгруппам В) относятся d - и f -элементы больших периодов. Первые шесть d -элементов (от скандия до железа) начинают соответствующие побочные подгруппы от подгруппы IIIB (подгруппы скандия) до подгруппы VIIIB (подгруппы железа). В подгруппу VIIIB включают все элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) и их аналоги — платиновые металлы. Медь и ее аналоги, имеющие на внешней s -подоболочке по одному электрону, образуют побочную подгруппу IB, а цинк и его аналоги — побочную подгруппу IIB. Лантаноиды и актиноиды (f -элементы) находятся в подгруппе IIIB в соответствии с особенностями их электронных конфигураций.

Международным союзом теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC) рекомендован длиннопериодный вариант Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, который состоит из восемнадцати групп и не содержит подгрупп (см. второй форзац).

- 1.10. Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов с порядковым номером 17 и 25. Назовите формирующие электроны этих элементов.
- 1.11. Напишите электронные конфигурации атомов хлора и марганца и ионов Cl^- и Mn^{2+} .
- 1.12. Какую информацию дают номер периода и номер группы в Периодической системе элементов?

§ 1.5. Периодическое изменение свойств элементов (простых веществ) и их соединений

Электронное строение атомов элементов изменяется периодически, поэтому периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как энергия ионизации, размеры атомов, окислительно-восстановительные свойства и др. В данном параграфе рассмотрим лишь периодичность изменения энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности и размеров атомов. Периодичность других свойств будет рассмотрена далее.

Энергия ионизации. Энергию, которую необходимо затратить для удаления одного моля электронов от одного моля атомов какого-либо элемента: $\text{Э} - e = \text{Э}^+$, называют *первой энергией ионизации* (I_1). В результате ионизации атомы превращаются в положительно заряженные ионы. Энергию ионизации выражают либо в килоджоулях на моль (кДж/моль), либо в электрон-вольтах на моль (эВ/моль).

Энергия ионизации характеризует восстановительную способность элемента. Первая энергия ионизации (рис. 1.6) определяется электронным строением атомов элементов, и ее изменение имеет периодический характер. Энергия ионизации возрастает в периоде слева направо. Наименьшие значения энергии ионизации имеют щелочные металлы, находящиеся в начале периода. Наибольшими значениями энергии ионизации характеризуются благородные газы, находящиеся в конце периода. Максимумы на графике зависимости энергии ионизации от порядкового номера элемента наблюдаются для элементов с законченными *s*-подоболочкой (Be, Mg) и *d*-подоболочкой (Zn, Cd, Hg), а также *p*-подоболочкой, на атомных орбиталях которой находится по одному электрону (N, P, As). Минимумы на графике соответствуют элементам, имеющим на внешней подоболочке по одному электрону (щелочные металлы, В, Al, Ga, In).

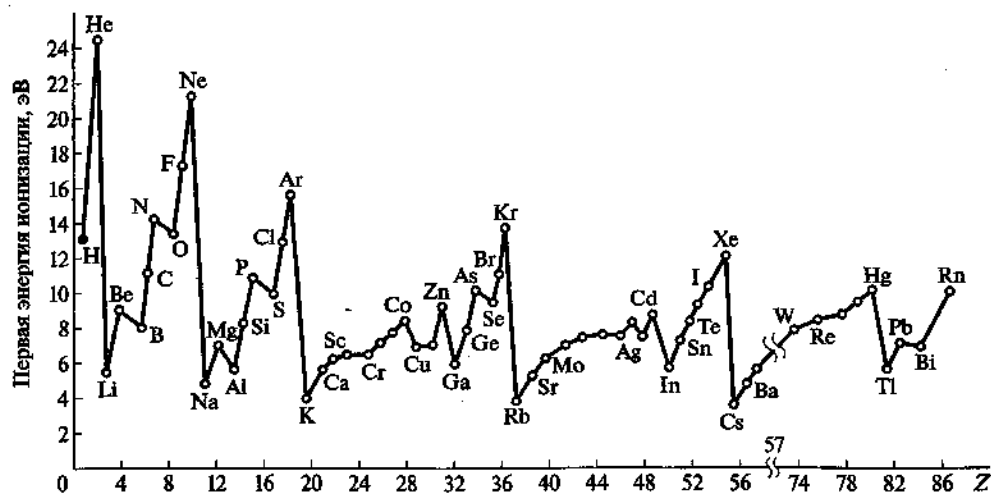


Рис. 1.6. Зависимость первой энергии ионизации атома от порядкового номера Z элемента

В группе энергия ионизации несколько уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, что обусловлено увеличением размеров атомов и расстояния внешних подболочек от ядра.

Кроме первой энергии ионизации элементы с многоэлектронными атомами могут характеризоваться второй (I_2), третьей (I_3) и более высокой энергией ионизации, которые равны энергии отрыва 1 моля электронов от 1 моля ионов Э^+ , Э^{2+} , ... соответственно. Энергии ионизации возрастают в следующем ряду: $I_1 < I_2 < I_3$. Особенно резкое увеличение энергии ионизации наблюдается при отрыве электронов от заполненной подболочки.

Сродство к электрону. Энергию, которая выделяется при присоединении одного моля электронов к одному моллю атомов какого-либо химического элемента: $\text{Э} + e = \text{Э}^-$, называют *сродством к электрону* ($E_{\text{срод}}$). Размерность сродства к электрону — кДж/моль или эВ/моль. Сродство к электрону зависит от положения элемента в Периодической системе. Наибольшие значения сродства к электрону имеют галогены, кислород, сера; наименьшие и даже отрицательные значения $E_{\text{срод}}$ — элементы с электронной конфигурацией s^2 (He, Be, Mg), а также элементы с полностью или наполовину заполненными p -подболочками (Ne, Ar, Kr, N, P, As).

Электроотрицательность. Для характеристики способности атомов в соединениях притягивать к себе электроны введено понятие *электроотрицательности*. Учитывая, что эта способность атомов зависит от типа соединений, валентного состояния элемента, данная характеристика является условной. Однако ее использование полезно для объяснения типа химических связей и свойств соединений.

Существует несколько шкал электроотрицательности. Согласно Р. Малликену (США) электроотрицательность равна полусумме энергии ионизации и энергии сродства к электрону. Сложность использования подхода Малликена заключается в том, что нет надежных методов количественного определения энергии сродства к электрону. Поэтому Л. Полинг (США) предложил термохимический метод расчета электроотрицательности на основе определения разности энергии диссоциации соединения A—B и образующих его молекул A—A и B—B .

Л. Полинг ввел относительную шкалу электроотрицательности, приняв электроотрицательность фтора, равной четырем. Электроотрицательность элементов (табл. 1.4) в периодах возрастает слева направо. В 1—5-й и 14—17-й группах электроотрицательность несколько убывает сверху вниз, и наоборот, в 7—12-й группах — возрастает. Для 6-й и 13-й групп наблюдается более сложная зависимость: максимум электроотрицательности в случае молибдена, минимум — в случае алюминия. Наименьшие значения электроотрицательности имеют s -элементы 1-й группы, наибольшие значения — p -элементы 17-й и 16-й групп.

Атомные радиусы. Атомы не имеют строго определенных границ (см. § 1.2). Поэтому абсолютное значение радиуса атома определить невозможно. Можно условно принять за радиус атома теоретически рассчитанное значение расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности (*орбитальный радиус атома*) или половину расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллах (*эффективный радиус атома*). Наблюдается периодичность изменения атомных радиусов (рис. 1.7),

Таблица 1.4. Электроотрицательность элементов по Полингу

Период	Группа																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	H 2,1																
2	Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La—Li 1,0—1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

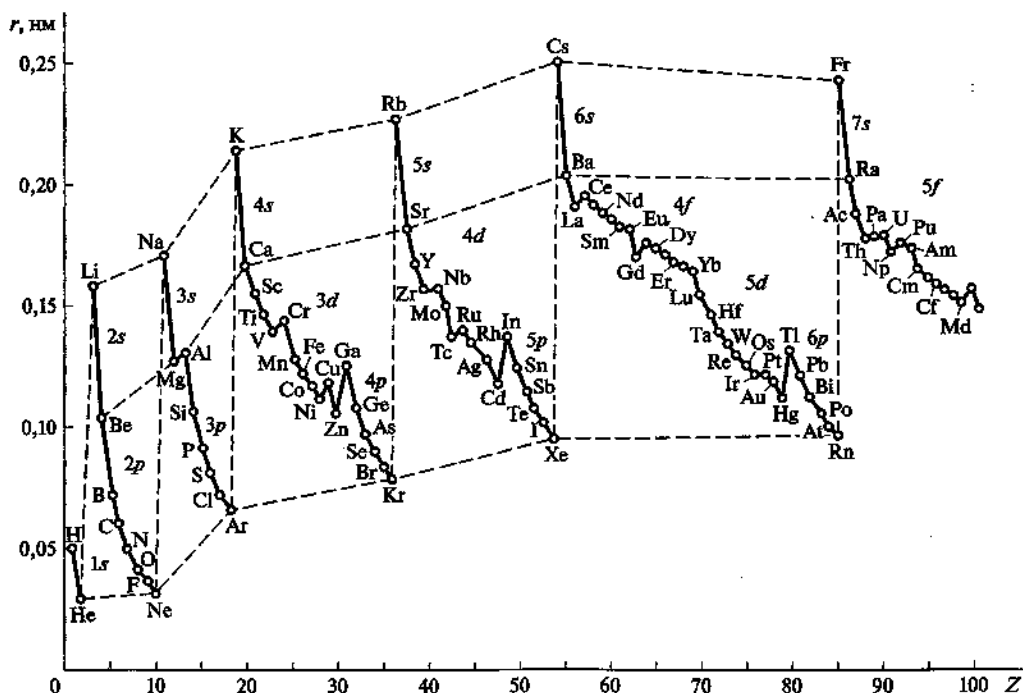


Рис. 1.7. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элементов

особенно для *s*- и *p*-элементов. В случае *d*- и *f*-элементов кривая изменения радиусов атомов по периоду имеет более плавный характер. В группе сверху вниз атомные радиусы, как правило, возрастают в связи с увеличением числа электронных оболочек. Однако увеличение заряда ядра при этом оказывает противоположный эффект, поэтому увеличение атомных радиусов с ростом номера периода относительно невелико, а, например, для *p*-элементов 13-й группы орбитальный радиус алюминия даже больше, чем галлия.

- ?
- 1.13. Напишите электронную конфигурацию атомов фосфора и ванадия. Являются ли они элементами-аналогами?
 - 1.14. Напишите электронную конфигурацию атома бериллия и укажите элементы-аналоги. Как изменяются свойства элементов-аналогов с увеличением номера периода?
 - 1.15. Приведите электронную конфигурацию атома калия. Покажите, как изменяются свойства элементов периода, в котором находится калий.
 - 1.16. Напишите электронные конфигурации атомов железа и фтора, а также ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и F^- .

Электронное строение атомов и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева были рассмотрены в гл. 1. Следующим шагом в изучении строения вещества будет рассмотрение взаимодействия между атомами, т. е. выяснение механизма возникновения химической связи. Согласно теории химического строения А. М. Бутлерова¹ (1861 г.), именно химическое строение вещества (природа и число образующих вещество частиц, характер и порядок связей между ними) определяет его свойства. Эта теория нашла подтверждение не только для органических, но и для неорганических веществ, поэтому ее следует считать фундаментальной теорией химии.

§ 2.1. Определение и характеристики химической связи

Под *химической связью* понимают различные виды взаимодействий, обуславливающих устойчивое существование двух- и многоатомных соединений: молекул, ионов, кристаллических и иных веществ.

Основными чертами химической связи являются:

- снижение общей энергии двух- или многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией изолированных частиц, из которых эта система образована;
- перераспределение электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов, сближенных на расстояние связи.

По своей природе химическая связь представляет собой взаимодействие между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами, а также электронов друг с другом.

Основные виды химической связи. К основным видам химической связи относятся ионная, ковалентная и металлическая связь. Металлическая связь будет рассмотрена в гл. 4. Кроме того, между молекулами возникает водородная связь и происходят ван-дер-ваальсовы взаимодействия (см. гл. 3).

В 1916 г. немецкий ученый В. Коссель высказал идею о том, что атомы при взаимодействии либо отдают, либо приобретают электроны, превращаясь при этом соответственно в катионы или анионы, имеющие устойчивые электронные конфигурации. Взаимное притяжение катионов и анионов обуславлива-

¹ Более подробно теория химического строения А. М. Бутлерова применительно к органическим соединениям будет рассмотрена в гл. 13.

ет химическую связь. Идеи В. Косселя легли в основу теории *ионной химической связи*.

В том же году американский ученый Г. Льюис предположил, что устойчивые внешние электронные конфигурации у атомов могут возникать в результате обобществления электронов. Связь, образованная за счет обобществленной пары электронов, поставляемых по одному от каждого атома, получила тогда название *ковалентной связи*.

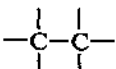
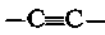
Правило октета. В результате образования химической связи атомы могут приобретать такую же электронную конфигурацию, как у благородных газов, которые (за исключением гелия) имеют на внешней оболочке восемь (октет) электронов. Стремление к созданию такой устойчивой электронной конфигурации получило название *правило октета*. Оно справедливо как для ионной, так и для ковалентной связи.

Энергия и длина связи. Энергию, выделяющуюся при образовании химической связи, называют *энергией химической связи* ($E_{\text{св}}$). Размерность энергии связи — кДж/моль. Для многоатомных соединений с однотипными связями за энергию связи принимают ее среднее значение, рассчитанное как отношение энергии образования соединения из атомов к числу связей. Например, энергию связи в молекуле метана определяют как отношение энергии образования молекулы CH_4 из атомов водорода и углерода к числу связей, которое равно 4 ($1640 : 4 = 410$ кДж/моль). Чем больше энергия химической связи, тем устойчивее молекула. Например, молекула HF устойчивее молекулы HBr (табл. 2.1).

Важной характеристикой химической связи является ее длина $l_{\text{св}}$, равная расстоянию между ядрами атомов в соединении. Длина связи зависит от размера электронных оболочек и степени их перекрывания. Существует определенная корреляция между длиной и энергией связи: с уменьшением длины связи обычно растет энергия связи и, соответственно, устойчивость молекул (см. табл. 2.1). Например, в ряду галогеноводородов от HF до HI длина связи растет, а ее энергия уменьшается.

Ковалентную химическую связь также характеризуют *валентным углом*; это — угол между воображаемыми прямыми, проходящими через ядра химически связанных атомов.

Таблица 2.1. Энергия ($E_{\text{св}}$) и длина ($l_{\text{св}}$) некоторых химических связей

Связь	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	$l_{\text{св}}$, нм	Связь	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	$l_{\text{св}}$, нм
H—F	536	0,092		348	0,154
H—Cl	432	0,128		614	0,134
H—Br	360	0,142		495	0,121
H—I	299	0,162		839	0,120
H—H	436	0,074		1040	0,113
H—S	380	0,134		940	0,110

Обозначение химической связи. Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химической связи, можно изображать точками (формулы Льюиса), а связи — черточками; например:

Молекула	HI	C ₂ H ₄	N ₂
Связь	H—I	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	N≡N
Формула Льюиса	H:I	$\begin{array}{c} \text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	:N::N:
Название связи	Ковалентная одинарная	Ковалентная двойная	Ковалентная тройная

Как видно, для углерода и азота в рассмотренных соединениях соблюдается правило октета.

Ионная химическая связь. Ионная химическая связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Такая связь возникает лишь в случае большой разницы электроотрицательностей атомов, например между катионами s-металлов 1-й и 2-й групп Периодической системы и анионами неметаллов 16-й или 17-й групп (LiF, CsCl, K₂O и др.).

Как было отмечено, при образовании катионов и анионов могут возникать устойчивые октетные электронные конфигурации. Атомы и ионы с одинаковыми электронными конфигурациями образуют *изоэлектронные ряды*, например ряды неона, аргона, криптона:

Изоэлектронный ряд	Электронная конфигурация
Ne, O ²⁻ , F ⁻ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺	1s ² 2s ² 2p ⁶ , или [Ne]
Ar, S ²⁻ , Cl ⁻ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Sc ³⁺	[Ne]3s ² 3p ⁶ , или [Ar]
Kr, Se ²⁻ , Br ⁻ , Rb ⁺ , Sr ²⁺ , Y ³⁺	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ , или [Kr]

Поскольку электрическое поле иона имеет сферический характер, для ионной химической связи не характерна направленность. Ионной связи также не свойственна насыщенность, так как ион способен взаимодействовать со многими соседними ионами противоположного знака, число которых зависит от зарядов ионов и соотношений геометрических размеров. Ионная химическая связь проявляется в твердых веществах с ионной кристаллической решеткой, свойства которых будут рассмотрены в гл. 4. Энергия ионизации больше энергии сродства к электрону, поэтому полного перехода электронов не происходит даже в случае пары атомов с большой разницей электроотрицательностей. В связи с этим чисто ионная связь не существует. Можно лишь говорить о доле ионности связи.

- ?
- 2.1. Рассчитайте среднюю энергию связи H—O в молекуле воды, если энергия образования воды из атомов составляет 926 кДж/моль.
 - 2.2. Напишите формулу Льюиса для молекулы ацетилена C₂H₂.
 - 2.3. Составьте изоэлектронный ряд ксенона.

§ 2.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей

Общие понятия. Химическую связь, образованную путем обобществления пары электронов двумя атомами, называют *ковалентной связью*.

Рассмотрим в качестве примера образование ковалентной связи в молекуле водорода. При сближении атомов водорода происходит проникновение их электронных облаков друг в друга, которое называют *перекрыванием* (рис. 2.1). Электронная плотность между ядрами возрастает. Ядра притягиваются друг к другу. Вследствие этого снижается энергия системы (рис. 2.2). При очень сильном сближении атомов происходит отталкивание ядер. Поэтому существует оптимальное расстояние между ядрами (длина связи $l_{\text{св}}$), при котором система имеет минимальную энергию. При таком состоянии выделяется энергия, называемая энергией связи $E_{\text{св}}$.

Особенностями ковалентной химической связи являются ее направленность и насыщаемость. Поскольку атомные орбитали пространственно ориентированы, перекрывание электронных облаков происходит по определенным направлениям, что и обуславливает *направленность* ковалентной связи. Количественно направленность выражают в виде валентных углов между направлениями химической связи в молекулах и твердых телах.

Насыщаемость ковалентной связи вызвана ограниченным числом электронов, находящихся на внешних оболочках, которые могут участвовать в образовании связи.

Полярность ковалентной связи. Если ковалентная связь образована одинаковыми атомами, например $\text{H}-\text{H}$, $\text{O}=\text{O}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{N}\equiv\text{N}$, то обобществленные электроны равномерно распределены между ними. Такая связь называется *ковалентной неполярной*.

Если же один из атомов сильнее притягивает электроны, то электронная пара смещается в сторону этого атома. В таком случае возникает *ковалентная полярная связь*. Критерием способности атома притягивать электрон может служить электроотрицательность. Чем выше электроотрицательность атома, тем более вероятно смещение электронной пары в сторону ядра данного атома. Таким образом, разность электроотрицательностей атомов характеризует полярность связи.

Вследствие смещения электронной пары к одному из ядер повышается плотность отрицательного заряда у данного атома и атом получает заряд, называемый *эффективным зарядом атома* δ^- . У второго атома повышается плотность положительного заряда δ^+ . Вследствие этого возникает *диполь* — электрически нейтральная система с двумя одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядами, находящимися на определенном расстоянии (длина диполя l_d) друг от друга.

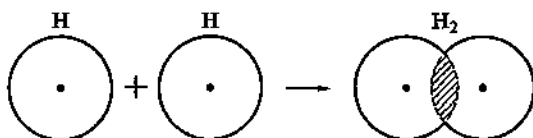


Рис. 2.1. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

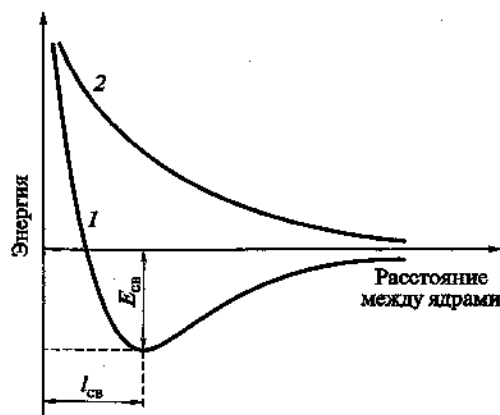


Рис. 2.2. Зависимость энергии системы из двух атомов водорода с антипараллельными (1) и параллельными (2) спинами от расстояния между ядрами

Мерой полярности связи служит **электрический момент диполя** $\mu_{св}$, равный произведению эффективного заряда δ на длину диполя l_d : $\mu_{св} = \delta l_d$.

Электрический момент диполя измеряют в кулонах на метр (Кл · м). В качестве единицы измерения используют также внесистемную единицу измерения — дебай (Д): $1 \text{ Д} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ (табл. 2.2). Как следует из данных табл. 2.2, электрический момент диполя растет с увеличением разности электроотрицательностей. Полярную ковалентную связь с эффективным зарядом $\delta \rightarrow 1$ можно считать ионной связью. Однако даже для ионных соединений $\delta < 1$. Поэтому любая ионная связь имеет определенную долю ковалентности.

Химическая связь в большинстве соединений сочетает свойства ковалентной и ионной связи. Поэтому ее можно считать ковалентной с определенной долей ионности. Степень ионности характеризуется эффективным зарядом атомов и возрастает с увеличением разности электроотрицательностей.

Метод валентных связей. Точное описание распределения электронов возможно лишь для небольшого числа молекул. Обычно используют приближенные методы расчета двух- и многоатомных систем с ковалентной связью: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

Метод валентных связей впервые был использован в 1927 г. немецкими учеными В. Гейтлером и Ф. Лондоном, которые провели квантово-механический

Таблица 2.2. Электрический момент диполя химической связи в молекулах

Связь	Разность электроотрицательностей	$\mu_{св}$, Д	Связь	Разность электроотрицательностей	$\mu_{св}$, Д
H—F	1,9	1,98	H—O	1,4	1,53
H—Cl	0,9	1,03	H—N	0,9	1,3
H—Br	0,74	0,78	H—S	0,4	0,7
H—I	0,4	0,38	H—C	0,4	0,3

расчет молекулы водорода. Метод валентных связей предполагает, что атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность. Электронная пара заселяет орбиталь то одного, то другого атома. В. Гейтлер и Ф. Лондон показали, что при сближении двух атомов водорода с антипараллельными спинами происходит уменьшение энергии системы (см. рис. 2.2, кривая 1), что обусловлено увеличением электронной плотности в пространстве между ядрами взаимодействующих атомов. Рассчитанная ими энергия связи отличалась от экспериментальной не более чем на 10 %. При сближении атомов с параллельными спинами энергия системы возрастает (см. рис. 2.2, кривая 2) и молекула в этом случае не образуется.

Позднее метод валентных связей получил дальнейшее развитие и был распространен на другие молекулы. Метод валентных связей базируется на следующих основных положениях:

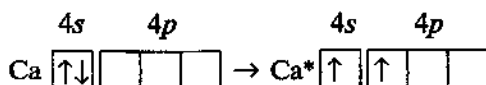
- химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания атомных орбиталей с образованием электронных пар (обобществление двух электронов);
- в соответствии с принципом Паули химическая связь образуется лишь при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами;
- характеристики химической связи (энергия, длина, полярность и др.) определяются типом перекрывания атомных орбиталей;
- ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания атомных орбиталей реагирующих атомов.

Следует отметить, что электронная структура молекулы значительно отличается от электронной структуры образующих ее атомов. Например, электронные орбитали в молекуле водорода не имеют сферической симметрии, как атомные орбитали атомов водорода, так как электронная пара постоянно меняет свое положение относительно двух ядер в молекуле. Электронная пара в молекуле водорода находится на более низком энергетическом уровне, чем уровень электронов в атомах водорода.

Изменения претерпевает электронная структура внешних оболочек и подоболочек атомов, которая в основном и определяет природу и свойства атомов. Поэтому в образовавшейся молекуле атомы с исходной электронной структурой не существуют. У атомов в молекуле сохраняются лишь электронные конфигурации внутренних электронных оболочек, не перекрывающихся при образовании связей. Последнее дает удобную возможность говорить о том, что молекулы состоят из тех или иных атомов, например молекула диоксида серы — из двух атомов кислорода и одного атома серы.

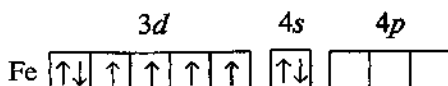
Валентность по обменному механизму метода валентных связей. Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей называют *валентностью*. Согласно обменному механизму метода валентных связей каждый атом отдает на образование общей электронной пары (ковалентной связи) по одному неспаренному электрону. Количественной мерой валентности в обменном механизме метода валентных связей считают число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии. Это — неспаренные электроны внешних оболочек *s*- и *p*-элементов, внешних и предвнешних оболочек *d*-элементов, внешних, предвнешних и предпредвнешних оболочек *f*-элементов.

При образовании химической связи атом может переходить в возбужденное состояние в результате разъединения пары (или пар) электронов и перехода одного электрона (или нескольких электронов, число которых равно числу разъединенных пар) на свободную орбиталь той же оболочки. Например, электронная конфигурация атома кальция в основном состоянии — $[Ar]4s^2$. В соответствии с обменным механизмом метода валентных связей валентность атома кальция равна нулю. У атома кальция в четвертой оболочке ($n = 4$) имеются вакантные p -орбитали. При возбуждении атома происходит распаривание электронов и один из $4s$ -электронов переходит на свободную $4p$ -орбиталь. Валентность кальция в возбужденном состоянии равна двум, т. е. при распаривании валентность увеличивается на две единицы:



В отличие от кислорода и фтора (табл. 2.3), электронные пары которых не могут разъединяться, так как во второй оболочке нет вакантных орбиталей, электронные пары атомов серы и хлора могут распариваться на вакантные орбитали $3d$ -подоболочки. Следовательно сера кроме валентности в основном состоянии 1 и 2 проявляет еще валентности 4 и 6 в возбужденном состоянии; хлор кроме валентности 1 в основном состоянии проявляет валентности 3, 5 и 7 в возбужденном состоянии.

У атомов большинства d - и f -элементов на внешних оболочках в основном состоянии нет неспаренных электронов, поэтому их валентность в основном состоянии равна нулю, несмотря на то что на предвнешних d - и f -подоболочках имеются неспаренные электроны. Последние не могут образовывать электронные пары с электронами других атомов, так как закрыты электронами внешней оболочки. При возбуждении атома распаренные электроны внешней оболочки вступают в химическую связь и открывают внутренние электронные оболочки. Например, валентность железа в основном состоянии равна нулю:



В возбужденном состоянии происходит разъединение $4s$ -пары электронов:



и атом железа может проявлять валентность, равную 2, 3, 4, 5 и 6.

Валентность железа в возбужденном состоянии определяется не только $4s$ -, $4p$ -, но и неспаренными $3d$ -электронами. Пара $3d$ -электронов не может разъединиться, потому что в третьей оболочке нет вакантных орбиталей, поэтому максимальная валентность железа равна шести.

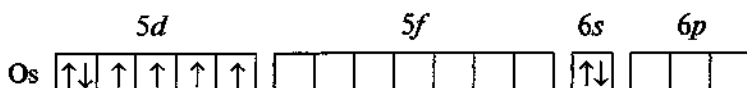
У осмия при возбуждении могут разъединяться не только внешние $6s$ -электроны, но и предвнешние $5d$ -электроны поскольку в пятой оболочке имеется еще $5f$ -подоболочка со свободными орбиталями, поэтому максимальная

Таблица 2.3. Электронные конфигурации атомов некоторых элементов в основном и возбужденном состояниях

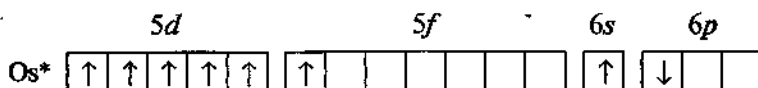
Элемент	Основное состояние				Возбужденное состояние				Валентность	
	Электронная конфигурация	Заполнение орбиталей			Валентность	Электронная конфигурация	Заполнение орбиталей			
		s	p	d			s	p		d
Водород	1s ¹	1s ↑			1					
Гелий	1s ²	1s ↑↓			0					
Бериллий	2s ²	2s ↑↓	2p 		0	2s ¹ 2p ¹	2s ↑	2p ↑	2	
Углерод	2s ² 2p ²	2s ↑↓	2p ↑ ↑		1, 2	2s ¹ 2p ³	2s ↑	2p ↑ ↑ ↑	1, 2, 4	
Кислород	2s ² 2p ⁴	2s ↑↓	2p ↑↓ ↑ ↑		1, 2					

Фтор	$2s^2 2p^5$	$2s$	$2p$		1					
Сера	$3s^2 3p^4$	$3s$	$3p$	$3d$	1, 2	$3s^1 3p^3 3d^2$	$3s$	$3p$	$3d$	1, 2, 4, 6
Хлор	$3s^2 3p^5$	$3s$	$3p$	$3d$	1	$3s^1 3p^3 3d^3$	$3s$	$3p$	$3d$	1, 3, 5, 7

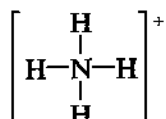
валентность осмия равна восьми. Валентность осмия в основном состоянии равна нулю:



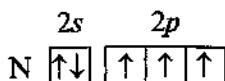
В возбужденном состоянии осмий может проявлять валентность 2, 3, 4, 5, 6, 8:



Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Обменный механизм метода валентных связей не может объяснить образования химических связей в некоторых соединениях. Например, в случае иона аммония NH_4^+ атом азота образует четыре ковалентные связи с атомами водорода:

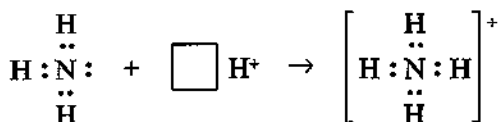


хотя у атома азота всего три неспаренных электрона:



Четвертая ковалентная связь в ионе аммония возникает по *донорно-акцепторному механизму*: общая электронная пара образуется за счет неподеленной пары электронов одного атома (*донора*) и вакантной орбитали другого атома или иона (*акцептора*).

Атом азота молекулы аммиака, образовавший три ковалентные связи с тремя атомами водорода по обменному механизму, имеет неподеленную электронную пару, которая может взаимодействовать со свободной орбиталью иона водорода H^+ , образуя четвертую ковалентную связь:



В ионе аммония азот проявляет валентность, равную 4.

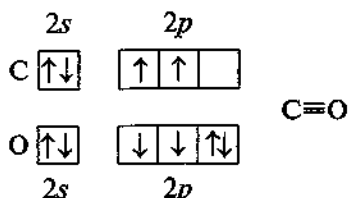
Четвертая ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, характеризуется теми же параметрами, что и остальные три ковалентные связи, образованные по обменному механизму, т.е. в ионе аммония все четыре связи равноценны.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи реализуется при взаимодействии многих атомов, ионов и молекул. Более подробно

это взаимодействие будет рассмотрено в гл. 3. Здесь покажем его на примере взаимодействия трифторида бора и фторид-иона с образованием тетрафторборат-иона и на примере образования молекулы CO:



Как следует из табл. 2.1, в молекуле CO имеется прочная тройная связь, хотя атом углерода в невозбужденном состоянии и атом кислорода имеют по два неспаренных электрона, при перекрывании которых образуется двойная химическая связь. Предложено несколько моделей, объясняющих строение молекулы CO. Согласно одной из них третья связь образуется по донорно-акцепторному механизму, при котором неподеленная пара электронов кислорода взаимодействует с вакантной орбиталью углерода:



Согласно этой модели валентности кислорода и углерода равны трем, т. е. в молекуле CO существует тройная связь, но данная модель не объясняет очень малое значение электрического момента диполя ($\mu_{\text{св}} = 0,12 \text{ Д}$), не соответствующее относительно большой разности электроотрицательностей кислорода и углерода ($3,5 - 2,5 = 1,0$). Предложена более сложная модель, в которой предполагается *sp*-гибридизация атомных орбиталей углерода (см. § 2.3) и образование связей по донорно-акцепторному механизму. Валентности атомов углерода и кислорода согласно этой модели также равны трем. Одна из двух *sp*-орбиталей остается несвязанной и компенсирует заряд, возникающий при сдвиге электронов связей к кислороду.

Таким образом, общая валентность элемента равна сумме числа неспаренных электронов (обменный механизм) и числа связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.

- 2.4. Укажите, в каких из молекул химические связи имеют полярный характер: F_2 , CO, N_2 , HBr, Br_2 .
- 2.5. Укажите последовательность возрастания электрического момента диполя связей: $\text{B}-\text{N}$, $\text{B}-\text{F}$, $\text{B}-\text{C}$, $\text{B}-\text{O}$, $\text{B}-\text{Br}$.
- 2.6. Определите валентность иода и фосфора в основном и возбужденном состояниях.
- 2.7. Определите валентность криптона и ксенона по методу валентных связей.
- 2.8. Укажите механизм образования связей в ионе гидроксония H_3O^+ . Какую валентность имеет кислород в этом ионе?

§ 2.3. Пространственная структура молекул

Ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определенной ориентацией атомных орбиталей в пространстве.

Сигма-связь. Связь, образованную перекрыванием атомных орбиталей по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называют σ -связью. Сигма-связь может возникать при перекрывании s -орбиталей (рис. 2.3, а), s - и p -орбиталей (рис. 2.3, б), p -орбиталей (рис. 2.3, в), d -орбиталей (рис. 2.3, г), а также d - и s -орбиталей, d - и p -орбиталей, f -орбиталей друг с другом и другими орбиталями. Сигма-связь обычно охватывает два атома и не простирается за их пределы, поэтому является локализованной двухцентрковой связью.

Кратные связи. Делокализация связи. Кроме одинарных σ -связей существуют кратные (двойные и тройные) связи, которые образуются при наложении σ -, π - и δ -связей.

Связь, образованную перекрыванием атомных орбиталей по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов (боковое перекрывание), называют π -связью. π -Связь может образовываться при перекрывании p - и p -орбиталей (рис. 2.4, а), p - и d -орбиталей (рис. 2.4, б), d - и d -орбиталей (рис. 2.4, в), а также f - и p -, f - и d -, f - и f -орбиталей.

Связь, образованную перекрыванием d -орбиталей всеми четырьмя лепестками, называют δ -связью (рис. 2.5).

Следовательно, s -элементы могут образовывать только σ -связи, p -элементы — σ - и π -связи, d -элементы — σ -, π - и δ -связи, f -элементы — σ -, π -, δ -связи и еще более сложные связи. В связи с меньшим перекрыванием атомных орбиталей прочность π - и δ -связей ниже, чем σ -связей.

При наложении π -связи на σ -связь образуется *двойная связь*, например в молекулах кислорода, этилена, диоксида углерода.

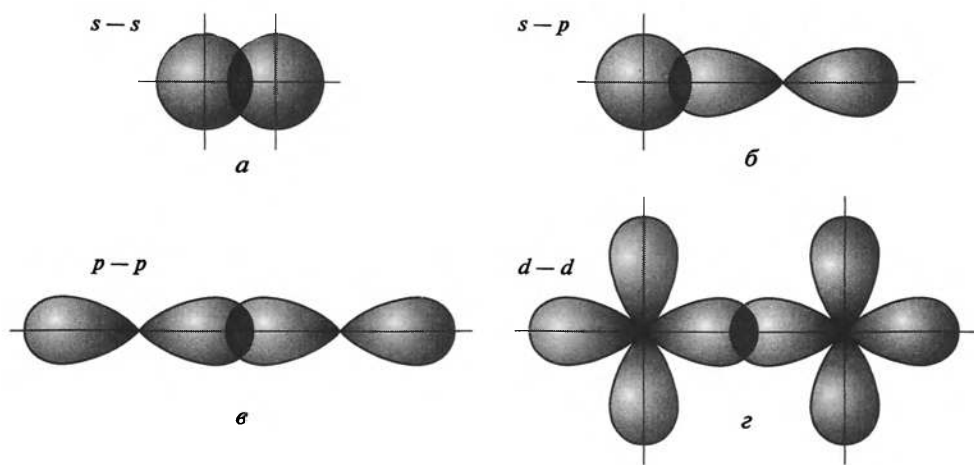


Рис. 2.3. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связей:

а — $s-s$; б — $s-p$; в — $p-p$; г — $d-d$

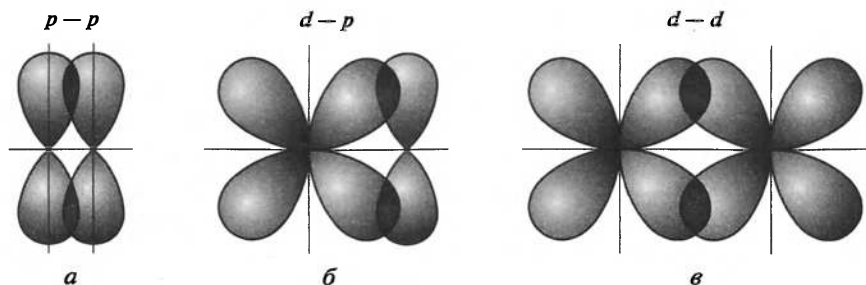
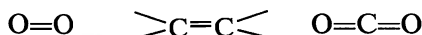


Рис. 2.4. Перекрывание атомных орбиталей при образовании π -связей:

$a - p-p$; $б - d-p$; $в - d-d$

Двойную связь изображают двумя черточками:



Хотя энергия π -связи меньше, чем энергия σ -связи, суммарная энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи (см. табл. 2.1).

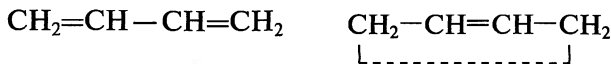
При наложении двух π -связей на σ -связь возникает *тройная связь*, например в молекулах азота, ацетилена и монооксида углерода. Тройную связь изображают тремя черточками:



Энергия тройной связи больше, а длина связи меньше, чем энергия и длина одинарной и двойной связей (см. табл. 2.1).

Число связей между атомами в методе валентных связей называют *кратностью связи*.

В некоторых молекулах и ионах, содержащих двойные связи, π -связи являются *делокализованными*, т.е. охватывающими не два атома, а часть молекулы или целые молекулы (ионы). Например, структурную формулу молекулы 1,3-бутадиена можно записать двумя способами:



В действительности не реализуется ни одна, ни другая структура, а образуется гибридная структура, в которой π -электроны принадлежат не двум кон-

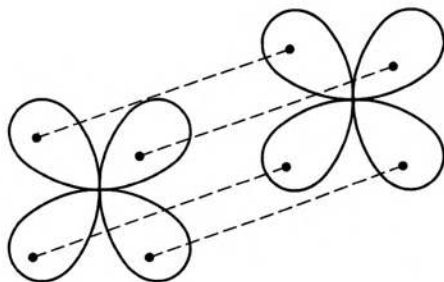
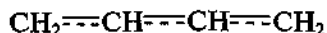


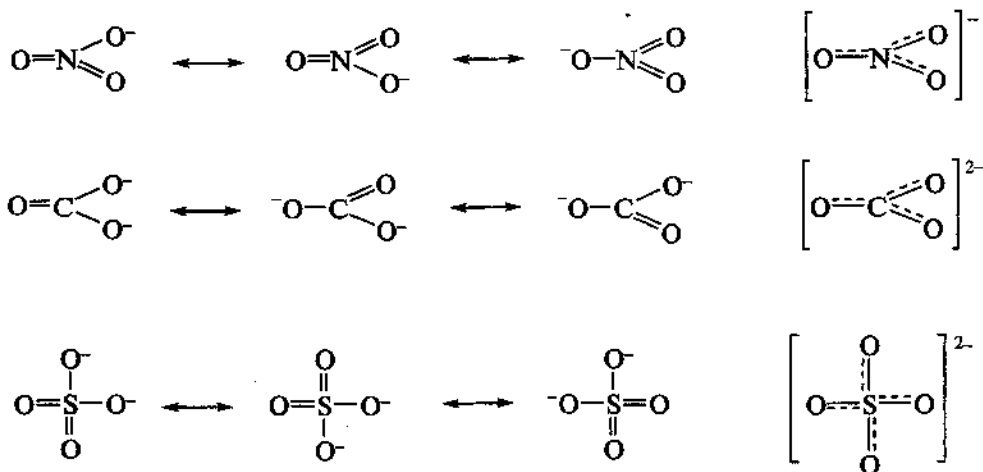
Рис. 2.5. Направления перекрывания атомных d -орбиталей при образовании δ -связей

кретным атомам, а молекуле в целом. π -Связи в молекулах или ионах, в которых возможно несколько способов локализации связей между атомами, называют *делокализованными связями* (их обозначают пунктиром):



Приведенную структуру называют *резонансной*.

Примером других молекул с делокализованными связями служат молекула озона O_3 , бензола C_6H_6 (см. гл. 13), а также ионы NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} :



Гибридизация атомных орбиталей. В молекуле метана CH_4 существует четыре связи C-H , имеющие одинаковую длину и энергию. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три p -орбитали и одна s -орбиталь с неспаренными электронами, которые перекрываются с s -орбиталями водорода. Исходя из этого можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равноценны.

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идее если у атома, вступающего в химическую связь, имеются разные атомные орбитали (s -, p -, d - или f -орбитали), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смещение) атомных орбиталей, т. е. из разных атомных орбиталей образуются одинаковые (эквивалентные) атомные орбитали. Следует подчеркнуть, что гибридизованные атомные орбитали образуются у одного атома, имеющего разные орбитали¹. Причем гибридизация происходит в случае орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Идея о гибридизации атомных орбиталей — это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений.

Форма гибридизованной атомной орбитали отличается от формы исходных атомных орбиталей (рис. 2.6). В гибридизованной атомной орбитали

¹ Гибридизация может происходить и при отсутствии на атомных орбиталях электронов или при наличии на атомной орбитали пары электронов.

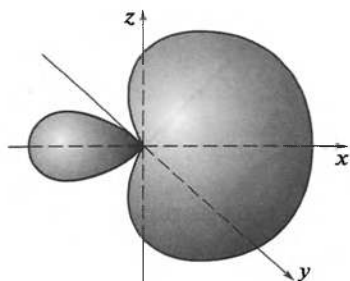


Рис. 2.6. Атомная sp -гибридизованная орбиталь

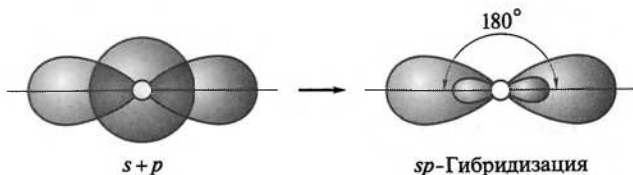


Рис. 2.7. Схема sp -гибридизации атомных орбиталей

электронная плотность смещена в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с атомной орбиталью другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридизованной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридизованными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

Если в химическую связь вступает атом, у которого на внешней оболочке имеются s - и p -электроны, то в процессе образования связи происходит sp -гибридизация атомных орбиталей (рис. 2.7).

Если у атома, вступающего в химическую связь, на внешней оболочке имеется один s - и два p -электрона, то происходит sp^2 -гибридизация орбиталей этого атома (рис. 2.8).

У атома, имеющего на внешней оболочке один s - и три p -электрона, при химическом взаимодействии происходит sp^3 -гибридизация этих атомных орбиталей (рис. 2.9).

Возможны также более сложные виды гибридизации с участием d - и f -орбиталей атомов (табл. 2.4).

Как следует из рис. 2.7 — 2.9, одинаковые гибридизованные облака обладают пространственной симметрией, наличие которой снижает энергию отталкивания электронов друг от друга и, соответственно, энергию молекул.

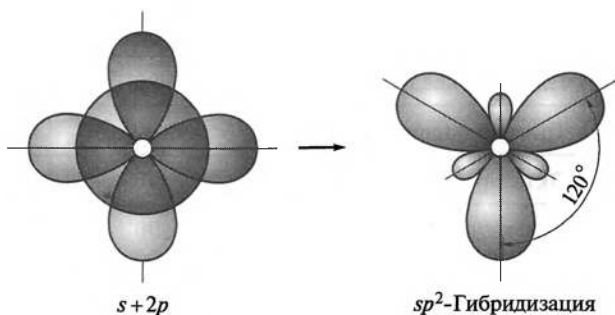


Рис. 2.8. Схема sp^2 -гибридизации атомных орбиталей

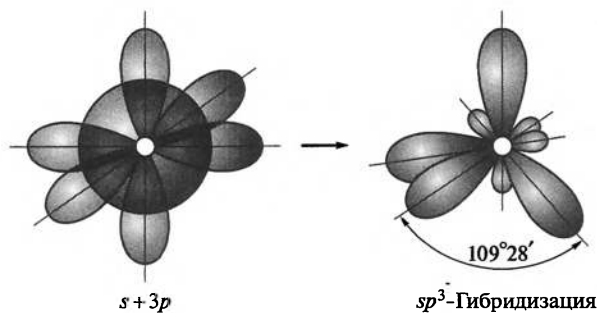
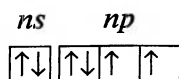


Рис. 2.9. Схема sp^3 -гибридизации атомных орбиталей

Пространственная конфигурация молекул. Пространственное строение молекул определяется числом атомов и направленностью химических связей.

Молекула, образованная двумя атомами, линейная. Если на внешней оболочке атома имеется два неспаренных p -электрона, то при перекрывании их атомных орбиталей с орбиталями двух других атомов образуются угловые молекулы. Речь идет об атомах p -элементов 16-й группы (O, S, Se, Te), электронная конфигурация внешних оболочек которых:



Два неспаренных p -электрона в атоме расположены перпендикулярно друг к другу, поэтому угол в плоских молекулах H_2S , H_2Se и H_2Te близок к 90° . Вследствие отталкивания электронов валентный угол между связями в молекуле H_2S несколько больше 90° . В молекуле воды H_2O угол между связями

Таблица 2.4. Пространственная конфигурация некоторых молекул*

Тип гибридизации центрального атома	Конфигурация молекулы	Угол между связями	Примеры соединений
sp	Линейная	180°	ZnCl_2 , BeF_2
sp^2 , dp^2 , sd^2	Плоская тригональная	120°	BCl_3 , AlF_3
sp^3 , sd^3	Тетраэдр	$109^\circ 28'$	CH_4 , SiH_4
dsp^2	Плоский квадрат	90°	PdBr_4^{2-}
dsp^3	Тригональная бипирамида	90° , 120°	PF_5
d^2sp^3	Октаэдр	90°	SF_6 , SbCl_6^-
d^4sp^3	Додекаэдр	90°	$\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$

* Если одна или несколько гибридизованных орбиталей заняты неподеленными парами электронов, то пространственная конфигурация молекул отличается от приведенной в таблице.

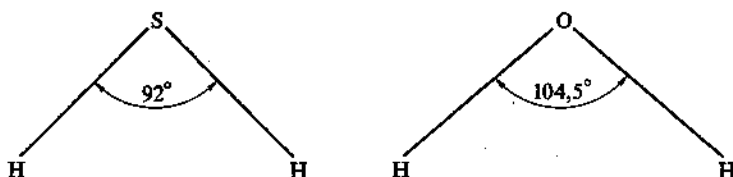
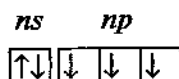


Рис. 2.10. Валентные углы в молекулах H_2S , H_2O

значительно больше и равен $104,5^\circ$ (рис. 2.10). Такое строение молекулы воды можно объяснить, если принять, что происходит sp^3 -гибридизация атомных орбиталей кислорода. При этом две гибридные орбитали кислорода перекрываются с орбиталями водорода. На двух орбиталях кислорода остаются неподеленные пары электронов, из-за отталкивания от которых других пар электронов угол между связями уменьшается от 109° до $104,5^\circ$.

Молекулы соединений p -элементов 15-й группы с водородом и галогенами (PCl_3 , AsBr_3 и др.) имеют пирамидальную конфигурацию. На внешних оболочках атомов этих элементов три неспаренных электрона, атомные орбитали которых расположены в пространстве под углом 90° :



При образовании трех химических связей при перекрывании атомных орбиталей азота с орбиталями водорода возникает пирамидальная структура с валентными углами 108° (рис. 2.11). Такое значение валентного угла можно объяснить, если принять, что происходит sp^3 -гибридизация атомных орбиталей азота. Три гибридные орбитали азота перекрываются с орбиталями водорода; одна орбиталь занята неподеленной парой электронов азота. Из-за отталкивания от этой пары электронов других пар электронов угол между связями уменьшается от $109^\circ 28'$ (для sp^3 -гибридизации) до 108° (см. рис. 2.11).

Гибридизация атомных орбиталей определяет пространственную конфигурацию молекул. Так, при sp -гибридизации образуются линейные молекулы (см. рис. 2.7). Например, при взаимодействии кальция, у которого при гибрилизации атомных орбиталей на внешней оболочке оказываются две гибридные sp -орбитали, с галогенами, в частности с хлором, образуется соединение с линейной структурой (рис. 2.12).

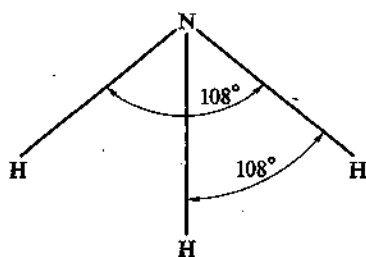


Рис. 2.11. Валентные углы в молекуле NH_3

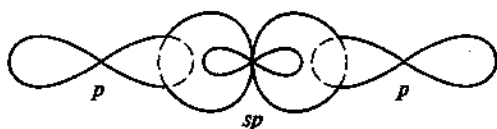
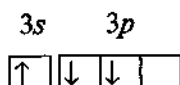


Рис. 2.12. Перекрывание двух p -орбиталей хлора с двумя sp -орбиталями кальция

При sp^2 -гибридизации образуются плоские молекулы с валентными углами 120° . Например, у алюминия в возбужденном состоянии на внешней под-оболочке имеются $3s$ - и $3p$ -электроны:



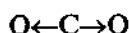
При реакции происходит sp^2 -гибридизация и образуется плоская треугольная молекула (рис. 2.13).

При sp^3 -гибридизации образуются пространственные тетраэдрические структуры с валентными углами $109^\circ 28'$. Такую структуру, например, имеют молекулы метана CH_4 , тетрафторуглерода CF_4 .

Возможны более сложные виды гибридизации и пространственные конфигурации молекул (см. табл. 2.4, рис. 2.13). Например, в молекуле SF_6 происходит sp^3d^2 -гибридизация атомных орбиталей серы, которая приводит к октаэдрической конфигурации молекулы (см. рис. 2.13, *г*).

Полярность молекул. Молекулы могут быть *полярными* и *неполярными*. Полярность молекул характеризуют значением *электрического момента диполя молекулы* μ_m , который равен векторной сумме электрических моментов диполей связей, имеющих в молекуле. Электрический момент диполя двухатомных молекул μ_m равен электрическому моменту диполя связи $\mu_{\text{св}}$. Если связь неполярная, то и молекула неполярная.

В многоатомных молекулах зависимость электрического момента диполя молекулы от электрических моментов диполей связей более сложная. Например, молекула CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) неполярная, хотя связи $\text{C}=\text{O}$ полярные. Это связано с тем, что происходит компенсация диполей:



и суммарный электрический момент диполя молекулы равен нулю.

Суммарные электрические моменты диполей молекул с гибридизацией атомных орбиталей центрального атома, таких как CaCl_2 (sp -гибридизация), BF_3 (sp^2 -гибридизация), CH_4 (sp^3 -гибридизация), равны нулю, поэтому данные молекулы неполярные. Векторная сумма электрических моментов ди-

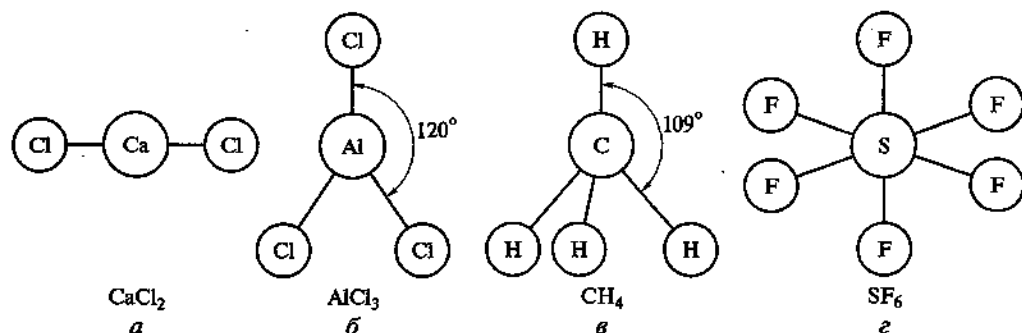


Рис. 2.13. Конфигурации молекул, обусловленные гибридизацией атомных орбиталей: линейная (а), треугольная (б), тетраэдрическая (в) и октаэдрическая (г)

Таблица 2.5. Электрические моменты диполей молекул в газовой фазе

Молекула	$\mu_{\text{эк}}, \text{Д}$	Молекула	$\mu_{\text{эк}}, \text{Д}$	Молекула	$\mu_{\text{эк}}, \text{Д}$
NO_2	0,29	SO_2	1,63	H_2O	1,84
F_2O	0,30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,67	H_2O_2	2,25
PH_3	0,58	H_2S	1,7	CH_3COCH_3	2,3
NH_3	1,48	CH_3OH	1,7	CH_3CN	3,51

полей связей у многих молекул, например H_2S , H_2Se и AsF_3 , не равна нулю, и они полярные. Полярными могут быть молекулы с гибридизацией атомных орбиталей центрального атома, у которых одна или несколько гибридизованных атомных орбиталей заняты неподеленными парами электронов (H_2O , NH_3 и др.) или с которыми взаимодействуют разные атомы (BF_2Cl , CH_3Br и др.). Электрические моменты диполей некоторых молекул приведены в табл. 2.5.

- ? 2.9. Назовите молекулы, кроме рассмотренных в учебнике, у которых происходит делокализация связей. Напишите резонансную структуру озона.
- 2.10. Какую пространственную конфигурацию имеют молекулы BaCl_2 , PbCl_2 , PbCl_4 , Br_2 , AsH_3 , H_2Te , CF_4 , GeH_4 , PCl_5 , SBr_6 ? Какие из этих молекул полярные?
- 2.11. Какие расстояния между центрами зарядов будут в молекулах H_2S и H_2O_2 , если принять эффективные заряды диполей соответственно $1,1 \cdot 10^{-19}$ и $1,4 \cdot 10^{-19}$ Кл?
- 2.12. Для молекулы дибромэтилена возможны два изомера:



Какой из этих изомеров полярный?

§ 2.4. Метод молекулярных орбиталей

Рассмотренный метод валентных связей обладает многими достоинствами. Он относительно прост и нагляден и позволяет предсказывать многие свойства молекул, такие как пространственная конфигурация, полярность, энергия и длина связей, но некоторые свойства молекул и ионов метод валентных связей объяснить не может. В методе валентных связей постулируется участие в образовании связей пары электронов, в то же время существуют свободные радикалы, молекулярные ионы, такие как H_2^+ , He_2^+ , O_2^+ , которые имеют неспаренные электроны. О наличии неспаренных электронов можно судить по магнитным свойствам веществ. Вещества, имеющие неспаренные электроны, *парамагнитны*, т.е. втягиваются в магнитное поле. Вещества, не имеющие неспаренных электронов, *диамагнитны*, т.е. выталкиваются из магнитного поля. Согласно методу валентных связей молекула кислорода не имеет неспаренных электронов, между тем кислород парамагнитен.

Более общим является метод молекулярных орбиталей, позволяющий объяснить ряд явлений и фактов, непонятных с точки зрения метода валентных связей.

Основные понятия. Согласно методу молекулярных орбиталей электроны в молекулах распределены по молекулярным орбиталям, которые подобно атомным орбиталям характеризуются определенной энергией (энергетическим уровнем) и формой. В отличие от атомных орбиталей молекулярные орбитали охватывают не один атом, а всю молекулу, т.е. являются двух- или многоцентровыми. Если в методе валентных связей атомы молекул сохраняют определенную индивидуальность, то в методе молекулярных орбиталей молекула рассматривается как единая система.

Наиболее широко в методе молекулярных орбиталей используется линейная комбинация атомных орбиталей. При этом соблюдается несколько правил.

1. Число молекулярных орбиталей равно общему числу атомных орбиталей, из которых комбинируют молекулярные орбитали.

2. Энергия одних молекулярных орбиталей оказывается выше, других — ниже энергии исходных атомных орбиталей. Средняя энергия молекулярных орбиталей, полученных из набора атомных орбиталей, приблизительно совпадает со средней энергией этих атомных орбиталей.

3. Электроны заполняют молекулярные орбитали, как и атомные орбитали, в порядке возрастания энергии, при этом соблюдается принцип Паули и правило Хунда.

4. Наиболее эффективно комбинируются атомные орбитали с теми атомными орбиталями, которые характеризуются сопоставимыми энергиями и соответствующей симметрией.

5. Как и в методе валентных связей, прочность связи в методе молекулярных орбиталей пропорциональна степени перекрывания атомных орбиталей.

Связывающие и разрыхляющие орбитали. Согласно линейной комбинации атомных орбиталей:

$$\psi_{AB} = a\psi_A \pm b\psi_B, \quad (2.1)$$

где ψ_{AB} — волновая функция электрона в молекуле (молекулярная орбиталь); a, b — коэффициенты, учитывающие долю соответствующей атомной орбитали в образовании молекулярной орбитали; ψ_A, ψ_B — волновые функции электронов (атомные орбитали) в атомах А и В соответственно.

При знаке (+) получают *связывающие молекулярные орбитали*, при знаке (–) — *разрыхляющие¹ молекулярные орбитали*. Молекулярные орбитали, образующиеся при комбинации атомных s -орбиталей, называют молекулярными σ_s -орбиталями, при комбинации атомных p_x -орбиталей — молекулярными σ_x -орбиталями (x — координата по линии, соединяющей ядра атомов); при комбинации атомных p_y - и p_z -орбиталей — молекулярными π_y - и π_z -орбиталями (рис. 2.14). Молекулярные π -орбитали также формируются при комбинации атомных p - и d -орбиталей и некоторых d -орбиталей. Кроме того, при комбинации атомных d -орбиталей образуется молекулярная δ -орбиталь.

¹ Разрыхляющие орбитали обозначают звездочкой (*).

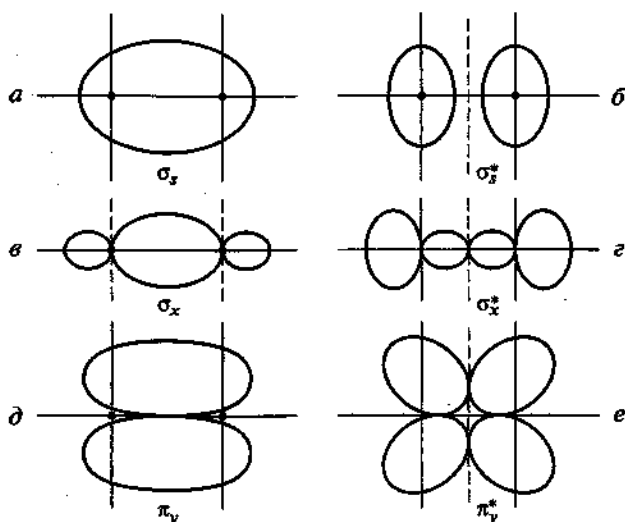


Рис. 2.14. Контурные формы связывающих (а, в, д) и разрыхляющих (б, з, е) молекулярных орбиталей, образованных при перекрывании атомных орбиталей s (а, б), p_x (в, з) и p_y (д, е)

При формировании связывающих молекулярных орбиталей электронная плотность в основном сосредоточена между ядрами (см. рис. 2.14, а, в, д), поэтому образование связывающих молекулярных орбиталей снижает энергию молекулы и упрочняет молекулу.

Разрыхляющие молекулярные орбитали имеют пониженную электронную плотность между ядрами (см. рис. 2.14, б, з, е), поэтому они не связывают атомы в молекулу и называются также *антисвязывающими молекулярными орбиталями*.

Порядок и энергия связи. В методе молекулярных орбиталей вместо кратности связи вводят понятие *порядок связи* (n), который равен половине разности числа электронов на связывающих ($N_{\text{св}}$) и разрыхляющих ($N_{\text{р}}$) молекулярных орбиталях:

$$n = \frac{N_{\text{св}} - N_{\text{р}}}{2}. \quad (2.2)$$

Если число $N_{\text{св}} = N_{\text{р}}$, то $n = 0$ и молекула не образуется. С увеличением порядка связи в однотипных молекулах растет энергия связи.

В отличие от метода валентных связей в методе молекулярных орбиталей допускается, что химическая связь может быть образована не только парой, но и одним электроном и, соответственно, порядок связи может быть не только целым, но и дробным числом: $n = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, \dots$

Образование молекулярных орбиталей из атомных орбиталей можно представить в виде энергетической диаграммы (рис. 2.15), состоящей из трех частей. Слева и справа приведены атомные орбитали (АО) реагирующих атомов, в центре — молекулярные орбитали (МО), включая связывающие и разрыхляющие. Энергия связывающих молекулярных орбиталей ниже энергии разрыхляющих (см. рис. 2.15).

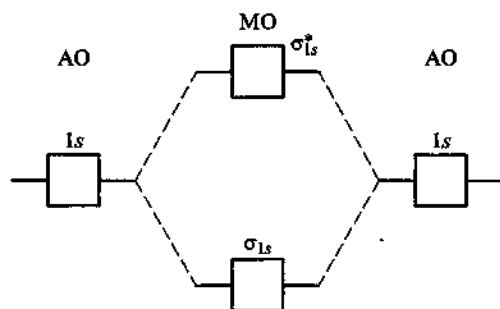


Рис. 2.15. Диаграмма энергетических уровней атомных орбиталей (АО) атомов и молекулярных орбиталей (МО) двухатомных молекул первого периода

Энергия связи возрастает при переходе от комбинаций атомных орбиталей первой оболочки к комбинациям атомных орбиталей второй и других оболочек с более высокими главными квантовыми числами. Энергия молекулярных орбиталей (σ_s), образованных из атомных s -орбиталей, ниже энергии молекулярных орбиталей, образованных из атомных p -или d -орбиталей (рис. 2.16).

Соотношение уровней энергий молекулярных σ_x - и π -орбиталей может изменяться даже в одном и том же периоде из-за взаимодействия электронов молекулярных орбиталей, у которых разница энергий не очень велика (см. рис. 2.16).

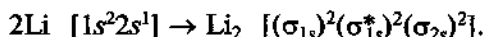
Например, по возрастанию энергии молекулярные орбитали двухатомных молекул элементов первого периода и начала второго периода (до N_2) можно расположить в следующий ряд:

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

Молекулярные орбитали двухатомных молекул элементов конца второго периода по возрастанию энергии располагаются в несколько иной ряд:

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

Электронные конфигурации молекул. Образование химической связи можно описать с помощью электронных конфигураций атомов и молекул. Например, образование химической связи в двухатомной молекуле лития может быть представлено через электронные конфигурации атомов и молекулы лития:



Поскольку энергии орбиталей σ_{1s} и σ_{1s}^* компенсируют друг друга, они не участвуют в образовании химической связи и называются *внутренними несвязывающими молекулярными орбиталями*.

В сокращенной форме записи электронной конфигурации молекул их либо не указывают, либо обозначают, например, символом K . Тогда сокращенная электронная конфигурация молекулы Li_2 — $\text{Li}_2[K_1(\sigma_{2s})^2]$, молекулы Na_2 — $\text{Na}_2[K_2(\sigma_{3s})^2]$, молекулы N_2 — $\text{N}_2[K_1(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\sigma_{2p_x})^2]$.

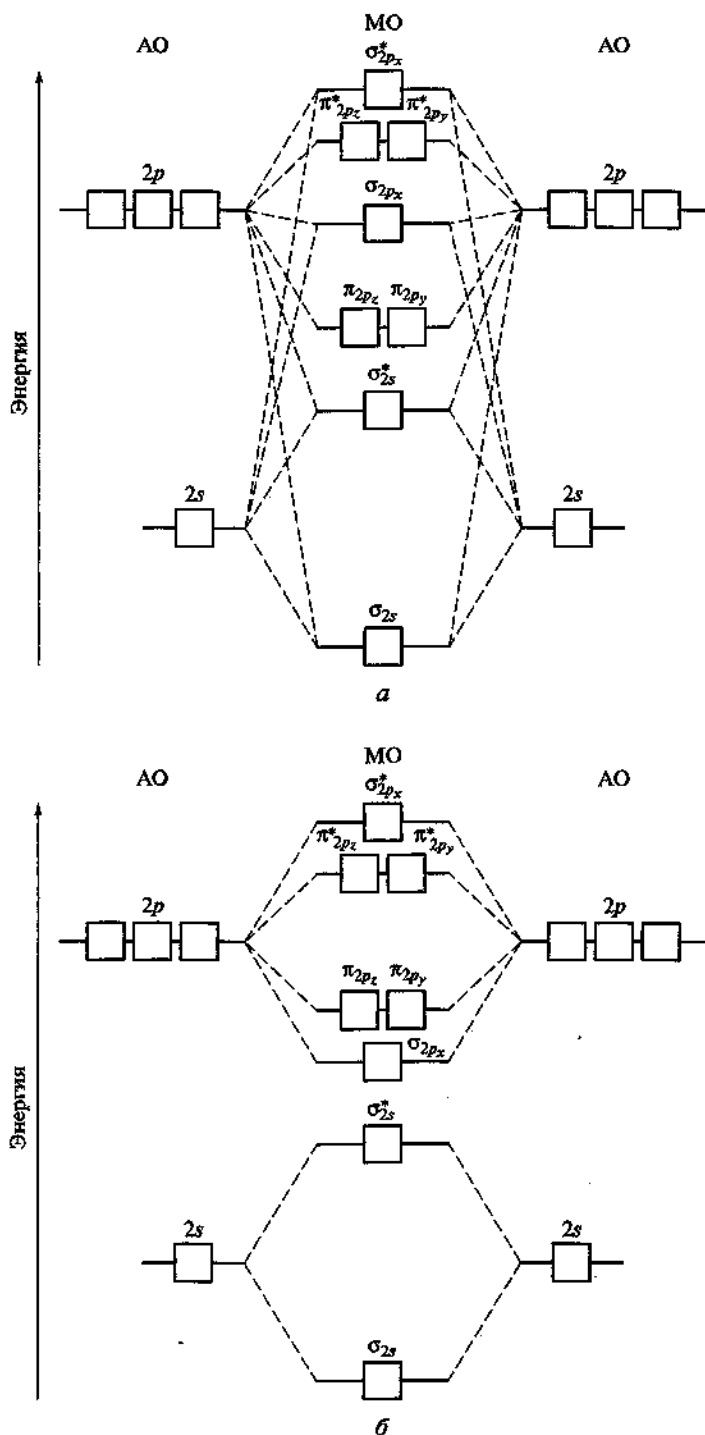
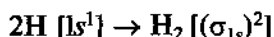


Рис. 2.16. Диаграмма энергетических уровней атомных (АО) и молекулярных (МО) орбиталей двухатомных гомоядерных молекул элементов начала (до N_2) (а) и конца (от O_2 до F_2) (б) второго периода

- ? 2.13. Приведите электронную конфигурацию молекулы кислорода по методу молекулярных орбиталей.
- 2.14. С помощью метода молекулярных орбиталей определите, возможно ли образование ионов H_2^+ и H_2^- . Если возможно, то определите порядок связи и укажите магнитные характеристики (парамагнетизм или диамагнетизм) ионов. Приведите электронные конфигурации ионов.
- 2.15. С помощью метода молекулярных орбиталей определите, возможно ли образование ионов He_2^+ и He_2^- . Если возможно, то определите порядок связи и укажите их магнитные характеристики (парамагнетизм или диамагнетизм).

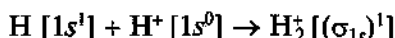
§ 2.5. Электронные структуры некоторых молекул по методу молекулярных орбиталей

Двухатомные молекулы и молекулярные ионы элементов первого периода. Образование химической связи в молекуле водорода можно представить электронными конфигурациями:

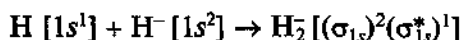


В соответствии с энергетической диаграммой (см. рис. 2.15) при образовании связи два $1s$ -электрона окажутся на молекулярной σ_{1s} -орбитали, а σ_{1s}^* -орбиталь будет незаполнена (рис. 2.17). Порядок связи равен $(2 - 0) : 2 = 1$. Молекулярный водород H_2 диамагнитен.

При взаимодействии атома водорода и положительно заряженного иона водорода образуется молекулярный ион H_2^+ :



Порядок связи равен $(1 - 0) : 2 = 0,5$ (табл. 2.6), длина связи в молекуле H_2 меньше, а энергия связи больше, чем в молекулярном ионе H_2^+ . Метод молекулярных орбиталей указывает на возможность образования отрицательно заряженного молекулярного иона H_2^- :



Порядок связи равен $(2 - 1) : 2 = 0,5$. Энергия и длина связи в ионе H_2^- должны быть близки к энергии и длине связи в ионе H_2^+ .

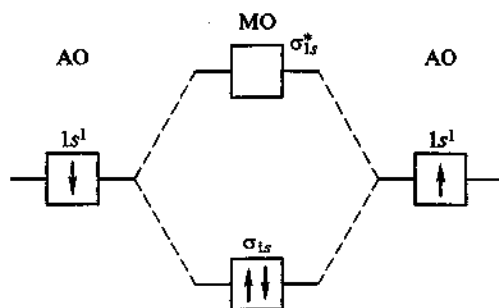


Рис. 2.17. Энергетическая диаграмма атомных орбиталей атомов водорода и молекулярных орбиталей молекулы водорода

Таблица 2.6. Электронные конфигурации и некоторые экспериментальные данные для двухатомных гомоядерных частиц элементов первого периода

Характеристика	H_2	H_2^+	$He + He$	He_2^+
σ_{1s}^*	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
σ_{1s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	1	0,5	0	0,5
Длина связи, нм	0,074	0,106	Молекула не образуется	0,108
Энергия диссоциации, кДж/моль	436	256	—	230

Как следует из табл. 2.6, молекула He_2 не образуется, а молекулярный ион He_2^+ может существовать, что подтверждено экспериментально. Ионы H_2^+ и He_2^+ изоэлектронны.

Двухатомные гомоядерные частицы элементов второго периода. Как было указано, при взаимодействии атомов лития в парах образуется молекула Li_2 , имеющая длину связи 0,267 нм и энергию связи 110 кДж/моль. При взаимодействии двух атомов бериллия $Be [1s^2 2s^2]$ молекула не образуется, так как порядок связи системы $(Be + Be) [K_1(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2]$ равен нулю.

В соответствии с методом молекулярных орбиталей молекула B_2 может образоваться (табл. 2.7), что доказано экспериментально. Из табл. 2.7 также сле-

Таблица 2.7. Электронные конфигурации и некоторые экспериментальные данные для двухатомных гомоядерных частиц р-элементов второго периода

Характеристика	B_2	C_2	N_2	N_2^+	O_2
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—	—
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	— —	— —	— —	— —	$\uparrow \uparrow$
σ_{2p_x}	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
π_{2p_y}, π_{2p_z}	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
σ_{2s}^*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	1	2	3	2,5	2
Длина связи, нм	0,159	0,131	0,110	0,112	0,121
Энергия диссоциации, кДж/моль	288	627	941	840	495
Магнитные свойства ^{*1}	ПВ	ДВ	ДВ	ПВ	ПВ

Характеристика	O ₂	O ₂ ⁻	F ₂	F ₂ ⁻	Ne + Ne
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
σ_{2p_x}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
π_{2p_y}, π_{2p_z}	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
σ_{2s}^*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	2,5	1,5	1	1,5	0 ²
Длина связи, нм	0,112	0,126	0,142		—
Энергия диссоциации, кДж/моль	629	390	159	318	—
Магнитные свойства	ПВ	ПВ	ДВ	ПВ	—

*1 ПВ — парамагнитное вещество; ДВ — диамагнитное вещество.

*2 Молекула не образуется.

дует, что возможно существование молекулы C₂ и невозможно образование молекулы Ne₂. Согласно методу молекулярных орбиталей в молекуле дикислорода O₂ два неспаренных электрона, поэтому кислород должен быть парамагнитен, что подтверждено экспериментально. Предсказание парамагнитных свойств кислорода явилось важным успехом теории молекулярных орбиталей. Парамагнитными свойствами должен обладать также дибор B₂.

Как следует из табл. 2.7, возможно существование молекулярных ионов N₂⁺, O₂⁺, O₂⁻, F₂⁺, причем энергия связи в ионах O₂⁺ и F₂⁺ больше, чем энергия связи в соответствующих молекулах. Частицы, имеющие неспаренные электроны, называют *радикалами*. Супероксид-ион O₂⁻ является анион-радикалом. Он играет существенную роль в некоторых окислительно-восстановительных процессах, в частности внутри живых клеток. Катион-радикалы O₂⁺, N₂⁺ являются компонентами верхней части земной атмосферы и участвуют в важных окислительно-восстановительных процессах.

Значительно сложнее электронные конфигурации гетероядерных и особенно многоатомных молекул. В этом случае учитывают не только виды атомных орбиталей, их энергетические уровни, но и электроотрицательность элементов и возможность гибридизации атомных орбиталей.

Сравнение метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей дают одинаковую картину распределения электронной плотности в молекулах, ионах

и т.д. Условием образования химической связи является перекрывание атомных орбиталей, причем прочность связи растет с увеличением электронной плотности между ядрами. В зависимости от типа атомных орбиталей образуются σ -, π - и δ -связи.

Метод молекулярных орбиталей более универсальный и может объяснить возникновение и характер связей для более широкого круга соединений. С его помощью удастся рассчитать параметры связей и некоторые характеристики соединений.

Однако метод молекулярных орбиталей более сложен, менее нагляден. Кроме того, он не позволяет охарактеризовать отдельные атомы в молекулах и фрагментах молекул, что в некоторых случаях имеет важное значение.

Таким образом, метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей не исключают, а дополняют друг друга. Метод валентных связей позволяет объяснить возникновение химических связей и свойства многих соединений. Метод молекулярных орбиталей обеспечивает общий подход ко всем типам химических соединений. Он удобен для проведения расчетов с помощью ЭВМ.

- ?** 2.16. Может ли образоваться ион B_2^+ ? Если может, то какую электронную конфигурацию он будет иметь? Увеличится или уменьшится энергия связи по сравнению с энергией связи в молекуле B_2 ?
- 2.17. Объясните, почему удаление электрона из молекул O_2 и F_2 упрочняет химическую связь, а из молекул N_2 и B_2 ослабляет химическую связь.
- 2.18. Может ли существовать ион Ne_2^+ ?
- 2.19. Объясните, как изменится порядок связи при получении частицами C_2 , N_2 и F_2 по одному электрону.
- 2.20. Изобразите энергетические диаграммы молекул C_2 , N_2 и F_2 согласно методу молекулярных орбиталей.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Взаимодействие атомов с образованием молекул, а также строение и некоторые свойства молекул были рассмотрены в гл. 2. Настоящая глава посвящена взаимодействию молекул. При сближении молекул появляется притяжение, что обуславливает возникновение конденсированного (жидкого или твердого) состояния вещества. К основным видам взаимодействия молекул следует отнести ван-дер-ваальсовы силы, водородные связи и донорно-акцепторное взаимодействие.

§ 3.1. Ван-дер-ваальсовы силы

В 1873 г. голландский ученый И. Ван-дер-Ваальс предположил, что существуют силы, обуславливающие притяжение между молекулами. Эти силы позднее получили название *ван-дер-ваальсовых сил*. Они включают в себя три составляющие: диполь-дипольное, индукционное и дисперсионное взаимодействие.

Диполь-дипольное взаимодействие. При сближении полярные молекулы ориентируются таким образом, чтобы положительная сторона одного диполя была ориентирована к отрицательной стороне другого диполя (рис. 3.1, а). Возникающее между диполями взаимодействие называют *диполь-дипольным*, или *ориентационным*. Энергия диполь-дипольного взаимодействия пропорциональна электрическому моменту диполя в четвертой степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами диполей в шестой степени и абсолютной температуре в первой степени.

Индукционное взаимодействие. Диполи могут воздействовать на неполярные молекулы, превращая их в индуцированные (наведенные) диполи (рис. 3.1, б). Между постоянными и наведенными диполями возникает притяжение, энергия которого пропорциональна электрическому моменту диполя во второй степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в

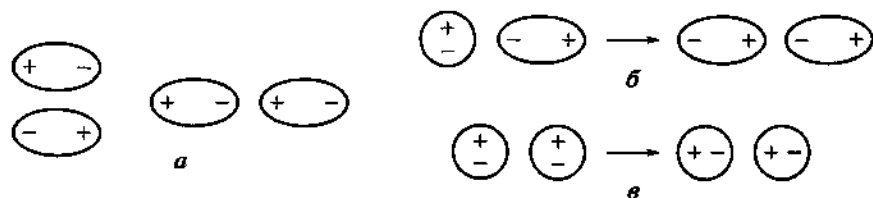


Рис. 3.1. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия молекул:

а — диполь-дипольное (ориентационное); б — индукционное; в — дисперсионное

шестой степени. Энергия индукционного взаимодействия возрастает с увеличением *поляризуемости* (α) молекул — способности молекул к образованию диполя под воздействием электрического поля. Поляризуемость выражают в единицах объема. Поляризуемость однотипных молекул растет с увеличением размера молекул (табл. 3.1). Энергия индукционного взаимодействия значительно меньше энергии диполь-дипольного взаимодействия (см. табл. 3.1).

Дисперсионное взаимодействие. В любой молекуле возникают флуктуации электрической плотности, в результате чего появляются мгновенные диполи, которые в свою очередь индуцируют мгновенные диполи соседних молекул (рис. 3.1, *в*). Движение мгновенных диполей становится согласованным, их появление и распад происходят синхронно. В результате взаимодействия мгновенных диполей энергия системы понижается. Энергия дисперсионного взаимодействия пропорциональна поляризуемости молекул и обратно пропорциональна расстоянию между центрами частиц в шестой степени. Для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является единственной составляющей ван-дер-ваальсовых сил (см. табл. 3.1).

Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия. Энергия всех составляющих ван-дер-ваальсова взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в шестой степени.

При сильном сближении молекул проявляются силы отталкивания между ними, которые обратно пропорциональны расстоянию между молекулами в двенадцатой степени. Поэтому зависимость энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (E_v) от расстояния между молекулами (l_v) выражается уравнением

$$E_v = \frac{a}{l_v^6} + \frac{b}{l_v^{12}}, \quad (3.1)$$

где a, b — постоянные.

Таблица 3.1. Вклад отдельных составляющих в энергию межмолекулярного взаимодействия

Вещество	Электрический момент диполя, Д	Поляризуемость $\alpha \cdot 10^{20}$, м ³	Энергия взаимодействия, кДж/моль				Температура кипения, К
			Ориентационное взаимодействие	Индукционное взаимодействие	Дисперсионное взаимодействие	Суммарная	
H ₂	0	0,8	0	0	0,17	0,17	20,2
Ar	0	1,64	0	0	8,5	8,5	76
He	0	4,16	0	0	18,4	18,4	167
HCl	1,03	2,64	3,3	1,0	16,8	21,1	188
HBr	0,78	3,62	1,1	0,7	28,5	30,3	206
HI	0,38	5,42	0,6	0,3	60,6	61,5	238
NH ₃	1,52	2,23	13,3	1,5	14,7	29,5	239,6

Минимальная энергия системы обеспечивается при расстояниях между центрами молекул 0,4—0,5 нм, т.е. существенно больших длины химической связи (см. гл. 2).

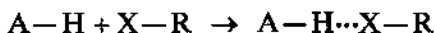
Как следует из данных табл. 3.1, с увеличением размера молекул в ряду $\text{Ag} - \text{Xe}$ и $\text{HCl} - \text{HI}$ растет их поляризуемость и энергия дисперсионного притяжения. Ориентационное взаимодействие вносит значительный вклад в ван-дер-ваальсовы силы лишь в случае молекул с большим электрическим моментом диполя. С увеличением суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия возрастает температура кипения жидкостей, а также теплота их испарения. Суммарная энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул на 1—2 порядка ниже энергии химических связей.

Таким образом, между молекулами возникают относительно слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия, включающие дисперсионные силы, а для полярных молекул также диполь-дипольное притяжение и индукционные взаимодействия.

- ?
- 3.1. Укажите, какие виды ван-дер-ваальсовых взаимодействий характерны для молекул CO_2 , Cl_2 и H_2S , если соответствующее вещество находится в жидком состоянии.
 - 3.2. Какова природа преобладающих сил взаимодействия между молекулами O_2 , H_2O_2 и H_2O в веществах соответствующего состава?
 - 3.3. Используя данные табл. 3.1, проанализируйте, как изменяется вклад отдельных составляющих в энергию межмолекулярного взаимодействия в ряду $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. Какие факторы обуславливают эти закономерности?

§ 3.2. Водородная связь

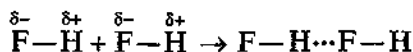
Общие понятия. Химическую связь, образованную положительно поляризованным атомом водорода молекулы $\text{A}-\text{H}$ (или полярной группы $-\text{A}-\text{H}$) и электроотрицательным атомом X другой или той же молекулы, называют *водородной связью*. Если водородная связь образуется между разными молекулами, ее называют *межмолекулярной*. Если связь образуется между двумя группами одной молекулы, то ее называют *внутримолекулярной*. Водородную связь между молекулами $\text{A}-\text{H}$ и $\text{X}-\text{R}$ обозначают следующим образом:



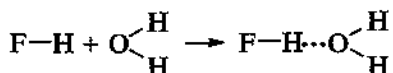
Атом водорода в данном случае участвует в образовании двух химических связей, которые не равноценны.

Образование водородной связи обусловлено тем, что в полярных молекулах $\text{A}-\text{H}$ (или полярных группах $-\text{A}-\text{H}$) поляризованный атом водорода обладает уникальными свойствами: у него отсутствуют внутренние электронные оболочки; его электрон существенно смещен к атому A с высокой электроотрицательностью; размер атома водорода очень мал. Поэтому атом водорода способен глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего отрицательно поляризованного атома.

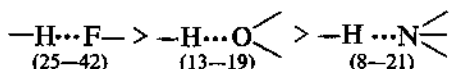
Атомы A и X могут быть одинаковыми, как при взаимодействии молекул фтороводорода HF :



но могут быть и разными, как при взаимодействии молекул воды и фтороводорода:

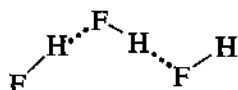


Энергия и длина водородной связи. Энергия водородной связи возрастает с увеличением электроотрицательности и уменьшением размера атома X. Поэтому наиболее прочные водородные связи возникают тогда, когда в качестве атомов X выступают атомы фтора, кислорода или азота. Энергия связи (кДж/моль) возрастает в ряду:



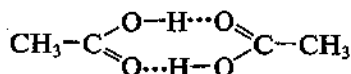
Несмотря на высокую электроотрицательность хлора, водородная связь $\text{—H}\cdots\text{Cl—}$ относительно слабая из-за большого размера атома хлора.

Энергии водородных связей имеют промежуточные значения между энергиями ковалентных связей и ван-дер-ваальсовых сил. Также промежуточные значения имеют длины водородных связей. Так, в полимере $(\text{HF})_n$

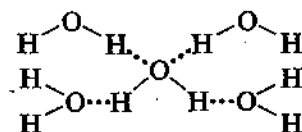


длина связи F—H составляет 0,092 нм, а связи $\text{F}\cdots\text{H}$ — 0,14 нм. В молекуле воды длина связи O—H равна 0,096 нм, а связи $\text{O}\cdots\text{H}$ — 0,177 нм.

Влияние водородных связей на свойства веществ. При возникновении водородных связей образуются димеры, тримеры, полимерные структуры (например, зигзагообразные структуры $(\text{HF})_n$), циклические структуры некоторых органических кислот, в частности уксусной кислоты



или более сложные конфигурации, как в случае льда, когда молекулы воды образуют по четыре водородные связи



Соответственно в жидком состоянии молекулы, вступающие в водородные связи, ассоциированы, а в твердом состоянии образуют сложные кристаллические структуры.

Образование межмолекулярных водородных связей приводит к существенному изменению свойств веществ: повышению вязкости, диэлектрической

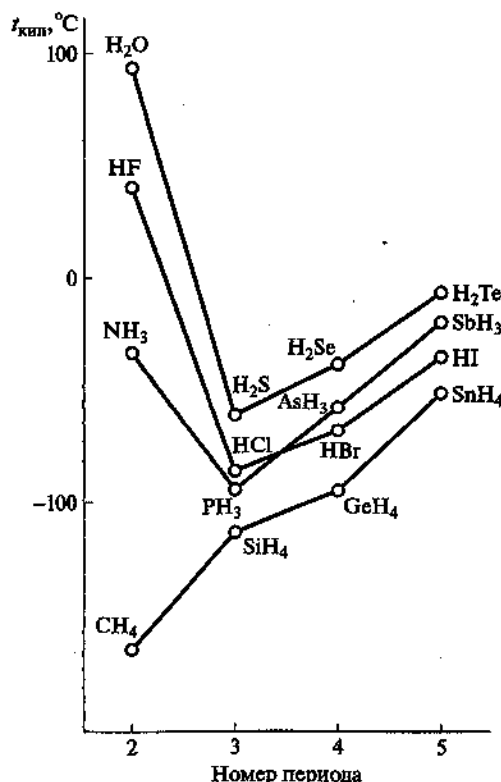
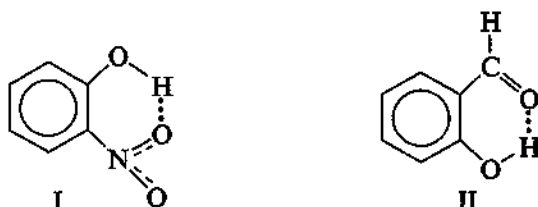


Рис. 3.2. Температуры кипения некоторых соединений водорода

постоянной, температур кипения и плавления, теплот плавления и парообразования. Например, вода, фтороводород и аммиак имеют аномально высокие температуры кипения (рис. 3.2) и температуры плавления. Под влиянием водородных связей изменяются и химические свойства.

Внутримолекулярные водородные связи. Водородная связь может также возникнуть между атомами водорода и отрицательно заряженными атомами полярных групп в одной молекуле. Например, в молекулах *орто*-нитрофенола (I) и салицилового альдегида (II) возникает водородная связь между атомом водорода группы $-\text{O}-\text{H}$ и атомом кислорода нитрогруппы и карбонильной группы соответственно:



Молекулы с внутримолекулярными водородными связями не могут вступать в межмолекулярные водородные связи. Поэтому вещества с такими связями не образуют ассоциатов, более летучи, имеют более низкую вязкость,

более низкие температуры кипения и плавления, чем их изомеры, способные образовывать межмолекулярные водородные связи.

Роль водородных связей. Поскольку молекулы многих соединений содержат ковалентные полярные связи $\text{H}-\text{O}$ и $\text{H}-\text{N}$, водородные связи очень распространены в природе. Они характерны не только для воды, но и для различных кристаллических веществ, полимеров, белков, живых организмов. Например, практически все соли образуют кристаллогидраты, в которых имеются водородные связи. Из-за невысоких энергий водородные связи относительно легко разрушаются и вновь возникают.

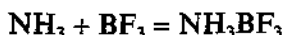
Важную роль водородные связи играют в белках, спиральные полимерные структуры которых объединяются связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. Двойные спирали нуклеиновых кислот соединяются межмолекулярными водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$.

Таким образом, между полярными молекулами, содержащими атом водорода, возникают водородные связи, которые существенно влияют на свойства вещества.

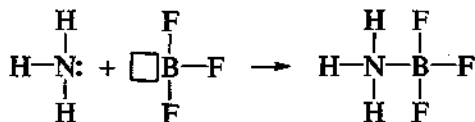
- ?** 3.4. Объясните закономерности изменения температуры плавления в следующем ряду: CH_4 ($-182,5^\circ\text{C}$), NH_3 ($77,7^\circ\text{C}$), H_2O (0°C).
- 3.5. Для пероксида водорода характерны: температура плавления $-0,4^\circ\text{C}$; температура кипения $+150^\circ\text{C}$; высокая вязкость; электрический момент диполя молекулы H_2O_2 2,25 Д. Объясните причину таких высоких значений температур плавления и кипения, а также причину высокой вязкости. Какие взаимодействия могут возникнуть между молекулами H_2O_2 ? Изобразите схему связей.
- 3.6. Электрический момент диполя молекул NH_3 и H_2O равен соответственно 1,45 и 1,84 Д. Вычислите длину диполей и определите, в какой молекуле связь более полярная.

§ 3.3. Координационные (комплексные) и кластерные соединения

Донорно-акцепторное взаимодействие молекул. Если одна из двух молекул имеет атом со свободными орбиталями, а другая — атом с парой неподеленных электронов, то между ними происходит *донорно-акцепторное взаимодействие*, которое приводит к образованию ковалентной связи, например:



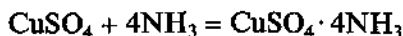
У атома азота в молекуле аммиака имеется неподеленная пара электронов, а у атома бора в молекуле трифторида бора — вакантная орбиталь. При взаимодействии по донорно-акцепторному механизму атом азота предоставляет пару электронов, а атом бора — вакантную орбиталь, в результате возникает ковалентная связь:



В соединении NH_3BF_3 суммарная валентность каждого из атомов — бора и азота равна четырем.

Координационные соединения. По донорно-акцепторному механизму образуется соединение состава KPF_6 при взаимодействии фторида калия KF и пентафторида фосфора PF_5 . Формулу этого соединения можно записать в виде $\text{K}[\text{PF}_6]$.

При взаимодействии сульфата меди CuSO_4 и аммиака NH_3 образуется сложное соединение



состав которого описывается формулой $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Сложные соединения, в молекулах которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, получили название *координационных* (или *комплексных*) *соединений*. В состав таких соединений входят устойчивые группы, называемые *комплексами*, которые переходят без изменения из одного соединения в другое и сохраняются при растворении соединений.

Согласно *координационной теории* швейцарского ученого А. Вернера комплексные соединения состоят из двух сфер: внешней и внутренней. *Внутренняя сфера*, называемая также комплексом, включает центральный ион или атом, вокруг которого координируются отрицательно заряженные ионы или нейтральные молекулы. При записи формулы комплексного соединения внутреннюю сферу заключают в скобки, например $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Центральный ион или атом называют *комплексобразователем*, а координируемые им ионы или молекулы — *лигандами*. В приведенных выше примерах комплексобразователями являются ион фосфора в $[\text{PF}_6]^-$ и ион меди Cu^{2+} в $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Число монодентатных лигандов (см. далее), координируемых комплексобразователем, называют *координационным числом*. В приведенных примерах координационное число равно соответственно 6 и 4.

В зависимости от заряда различают: *анионные комплексы*, например $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$; *катионные комплексы*, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; *нейтральные комплексы*, например $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

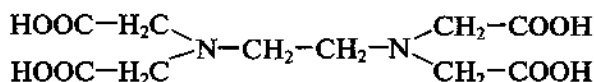
Заряд анионных и катионных комплексов нейтрализуют соответственно катионы и анионы *внешней сферы* координационного соединения. Так, внешнюю сферу соединений $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ образуют ионы K^+ и SO_4^{2-} . Нейтральные комплексы не имеют внешней сферы.

Заряд комплекса численно равен алгебраической сумме заряда центрального иона и зарядов лигандов. Например, заряд комплекса $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ равен $+2 + 4 \cdot (-1) = -2$. Здесь $+2$ — заряд катиона Zn^{2+} ; -1 — заряд аниона CN^- ; в состав комплекса входят 4 аниона CN^- .

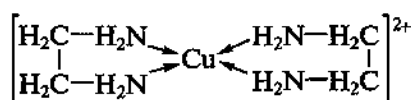
Комплексобразователи. Комплексобразователями служат атомы или ионы, имеющие вакантные орбитали. Способность к комплексообразованию возрастает с увеличением заряда иона и уменьшением его размера. К наиболее распространенным комплексобразователям относятся ионы *d*-элементов 7—12-й групп Периодической таблицы.

Лиганды. К числу лигандов относятся: простые анионы, такие как F^- , Cl^- , Br^- , S^{2-} ; сложные анионы, например CN^- , NCS^- , NO_3^- ; молекулы, например

H_2O , NH_3 , CO , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Ионы или отдельные атомы ионов и молекул лигандов имеют неподеленные пары электронов. В зависимости от того, какое число донорных центров предоставляют лиганды при комплексообразовании, их подразделяют: на *монодентатные лиганды* (один донорный атом), например NH_3 , Cl^- ; *бидентатные*, например гидразин NH_2NH_2 или этилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (En); *полидентатные*, например этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), являющаяся шестидентатным лигандом:



Динатриевая соль EDTA и сама кислота относятся к классу соединений, называемых *комплексонами*. Би- и полидентатные лиганды при взаимодействии с комплексообразователями формируют замкнутые циклы, называемые хелатными (от греч. *chele* — клешня), поэтому комплексы с би- и полидентатными лигандами называют *хелатными*, например комплекс меди(II) с этилендиамином:



Номенклатура комплексных соединений. В названиях комплексных соединений первым приводят название аниона, затем — катиона. Лиганды называют в следующем порядке: 1) анионы, 2) молекулы, 3) катионы, не разделяя друг от друга названия дефисами. Анионы перечисляют в следующем порядке: OH^- , простые анионы, сложные неорганические анионы, органические анионы — по алфавиту. Некоторым молекулам дают особые названия: H_2O (аква), NH_3 (аммин), CO (карбонил), NO (нитрозил). Число простых лигандов обозначают греческими приставками (ди-, три-, тетра- и т.д.). Если в названиях сложных лигандов уже были использованы приставки «ди-», «три-», то для обозначения числа лигандов перед их названиями указывают *бис-*, *трис-*, *тетракис-*, *пентакис-*, *гексакис-* и т.д. Названия таких лигандов заключают в скобки. Степень окисления комплексообразователя обозначают римской цифрой в скобках после его названия.

Название комплексного аниона записывают одним словом, добавляя суффикс «-ат»: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(II) калия, $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$ — тетрахлорокупрат(II) натрия. Названия катионных и нейтральных комплексов заканчивают названием катиона в родительном падеже: $[\text{Ni}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$ — хлорид бис-(этилендиамин)никеля(II), $[\text{PtEn}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]\text{SO}_4$ — сульфат дихлоронитроамминэтилендиаминплатины(IV), $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — тетракарбонилникель(0).

Роль комплексных соединений в природе и технике. Комплексные соединения широко распространены в природе. В состав многих растений и живых организмов входят соединения с макроциклическими лигандами. В упрощенном виде тетрадентатное макроциклическое соединение порфин представлено на рис. 3.3. Комплексы с участием порфина называют *порфинами*. Они отличаются друг от друга центральными ионами-комплексообразователями и заместителями, присоединенными к атомам углерода на

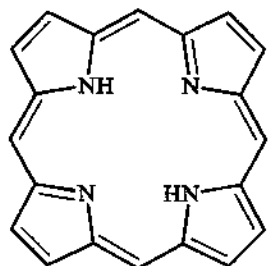


Рис. 3.3. Строение молекулы порфина

периферии лиганда. В наиболее простом виде порфиновый цикл представлен четырьмя атомами азота, соединенными углеродными цепями (рис. 3.4, а). Кроме того, имеется четыре (или более) заместителя — радикалы R_1 , R_2 , R_3 , R_4 . В зеленом катализаторе фотосинтеза хлорофилла — роль комплексообразователя выполняет магний (рис. 3.4, б). Макроциклический комплекс железа с порфином входит в состав гемоглобина (рис. 3.4, в).

Ион железа молекулы гемоглобина координирует кислород O_2 и переносит его по организму с кровью. Связь кислорода O_2 с ионом железа гемоглобина не очень прочная и поэтому кислород в организме легко реагирует с восстановителями. Низкое содержание гемоглобина в крови приводит к болезни — анемии. Макроциклические соединения крови могут взаимодействовать с каталитическими ядами, например монооксидом углерода CO , что приводит к отравлению организма.

Сложные лиганды-комплексоны широко используют в аналитической химии, в энергетике для очистки парогенераторов от накипи, в медицине — при лечении мочекаменной болезни, для выведения ядов (ионов Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) из организма, в химии в качестве катализаторов некоторых реакций, особенно с участием органических соединений.

Кластерные соединения. Кластерами называют группы близко расположенных атомов, ионов, молекул или ультрадисперсных частиц, тесно связанных друг с другом. Одной из разновидностей кластеров является кластерное соединение, включающее основу из взаимодействующих между собой атомов металлов (кластерообразователей), окруженную лигандами. В зависимости от числа атомов металла в основе (от 3 до 500 и более) средний диаметр кластеров изменяется от 0,5 до 10 нм. В качестве примера кластеров можно привести соединения $H_2[Ru_6(CO)_{18}]$ и $Os_8(CO)_{23}$. Кластеры и кластерные соединения, распределенные по поверхности или в объеме матрицы, называют кластерными материалами, или наноматериалами (см. § 4.7). Разработка теории химической связи в кластерных соединениях находится на начальном этапе. Для расчета распределения электронов в комплексе

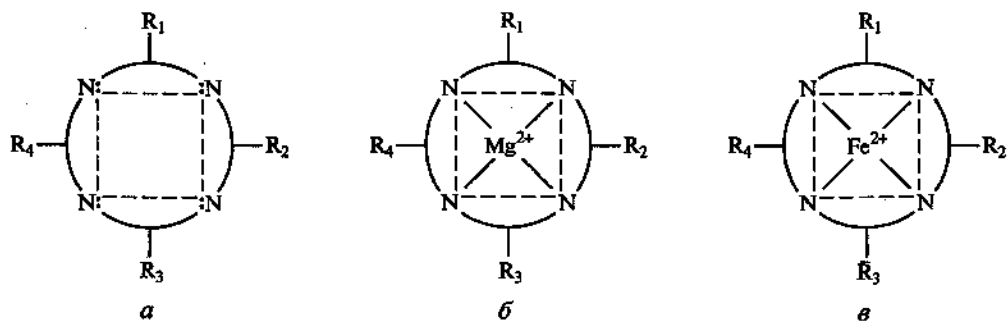


Рис. 3.4. Схематическое изображение порфинового макроцикла (а), активного центра хлорофилла (б) и гемоглобина (в)

обычно используют линейную комбинацию атомных орбиталей метода молекулярных орбиталей (см. § 2.4). Провести такие расчеты для кластеров очень сложно из-за большого числа атомов металлов и лигандов. В настоящее время химия кластеров — одно из наиболее перспективных научных направлений.

Таким образом, существует многочисленный класс соединений, называемых координационными, в которых по донорно-акцепторному механизму реализуются ковалентные связи между центральным атомом или ионом (комплексобразователем-акцептором) и координируемыми им лигандами, имеющими неподеленные пары электронов (донорами). Еще более сложная структура и более сложные химические взаимодействия характерны для кластерных соединений.

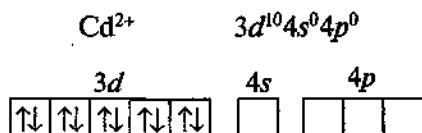
- ?
- 3.7. Определите степень окисления железа в комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Напишите его название.
 - 3.8. Напишите формулу комплексного соединения *трис*-(этилендиамин)-кобальта(III).
 - 3.9. Напишите формулу комплексного соединения гексацианоферрата(III) калия.
 - 3.10. Напишите формулу комплексного соединения, которое образуется при взаимодействии нитрита калия KNO_2 и нитрита платины(II) $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$. Дайте название этому соединению.
 - 3.11. Напишите формулы комплексных соединений платины(II) и платины(IV) с ионами хлора Cl^- в качестве лигандов. Дайте названия комплексам.

§ 3.4. Природа химической связи в комплексах. Строение и свойства координационных соединений

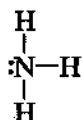
Для объяснения механизма образования химических связей в комплексах используют и метод валентных связей, и метод молекулярных орбиталей. Кроме того, для объяснения природы связей и свойств комплексных соединений применяют электростатическую теорию кристаллического поля. Многие свойства комплексных соединений можно объяснить с позиции метода валентных связей.

Метод валентных связей. Согласно методу валентных связей между комплексобразователем и лигандами возникают ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. Комплексобразователь предоставляет валентные орбитали, а лиганды — неподеленные пары электронов. Рассмотрим образование химических связей в комплексах $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{PbF}_6]^{2-}$.

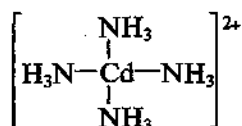
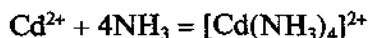
У иона кадмия на внешней оболочке имеются вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали:



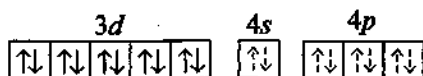
У атома азота в молекуле аммиака имеется неподеленная пара электронов:



При взаимодействии иона Cd^{2+} и молекул NH_3 образуется комплексный ион:

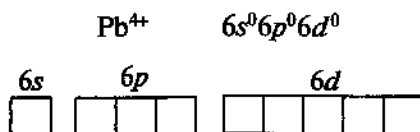


Обозначим электроны на орбиталях, занятых по донорно-акцепторному механизму, пунктирными стрелками $\uparrow\downarrow$. Тогда электронную конфигурацию комплекса можно представить в виде

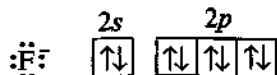


Как видно, в этом случае в образовании связей участвуют одна s - и три p -орбитали, которые гибридизируются (sp^3), поэтому комплексный ион состава $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ будет иметь тетраэдрическое строение.

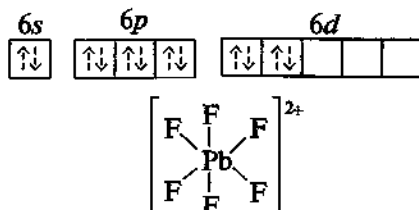
У иона Pb^{4+} на внешней оболочке имеются вакантные $6s$ -, $6p$ - и $6d$ -орбитали:



Фторид-ионы имеют неподеленные пары электронов:



При взаимодействии ионов F^- и Pb^{4+} образуется комплексный ион $[\text{PbF}_6]^{2-}$, в котором шесть лигандов F^- образуют шесть ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму:



Как видно, при образовании комплекса происходит sp^3d^2 -гибридизация орбиталей иона Pb^{4+} и комплекс $[PbF_6]^{2-}$ имеет октаэдрическую структуру (см. § 2.3).

Некоторые лиганды (например, PH_3 , H_2S) или их атомы также могут иметь вакантные орбитали. В этом случае образуются дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму (*дативные связи*), в которых лиганд служит акцептором, а комплексообразователь, имеющий неподеленные пары электронов, — донором. Образование дативных связей приводит к увеличению прочности комплексов.

Метод валентных связей является относительно простым и наглядным и позволяет объяснить строение и свойства многих комплексов. Однако он не пригоден для описания систем с многоцентровыми связями, не объясняет оптические и другие свойства комплексов.

❖ **Теория кристаллического поля.** В теории кристаллического поля предполагается, что между лигандами и комплексообразователем происходит сложное электростатическое взаимодействие. С одной стороны, возникают силы притяжения между положительно заряженными ионами комплексообразователя и отрицательно заряженными лигандами или полярными молекулами лиганда. С другой стороны, отрицательно заряженные лиганды или дипольные молекулы отталкиваются друг от друга, а также от внешних электронов комплексообразователя. Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя таким образом, чтобы силы притяжения были максимальны, а силы отталкивания минимальны.

Лиганды оказывают влияние на энергетическое состояние d -электронов комплексообразователя. В отсутствие внешнего электростатического поля все d -орбитали одного подуровня имеют одинаковую энергию. Под действием поля лигандов происходит расщепление d -подуровня, т. е. d -орбитали одного подуровня отличаются по энергии на величину, называемую *энергией расщепления* (Δ), которая зависит от координационного числа комплекса, а также от природы лигандов и комплексообразователей (рис. 3.5). Энергия одних d -орбиталей будет ниже, а других d -орбиталей — выше энергии исходного уровня. Электрон, находящийся на d -орбитали нижнего уровня, увеличивает устойчивость комплекса, а электрон на d -орбиталях верхнего уровня снижает устойчивость комплекса.

Стабилизация (повышение устойчивости) системы под действием поля лигандов происходит, если суммарная энергия системы уменьшается. В октаэдрическом поле лигандов энергия d -орбиталей, расположенных вдоль осей x и y ($d_{x^2-y^2}$) и z (d_{z^2}), возрастает, а энергия d -орбиталей, направленных между осями (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), уменьшается, т. е. происходит расщепление орбиталей d -подуровня на величину $\Delta_{\text{окт}}$ (см. рис. 3.5).

По влиянию на энергию расщепления $3d$ -орбиталей лиганды располагают в ряд, получивший название *спектрохимического*:



Воздействие лигандов на комплексообразователя возрастает слева направо. Лиганды, расположенные справа, сильнее расщепляют орбитали подуровня (большое значение Δ), их называют *лигандами сильного поля*. Лиганды, рас-

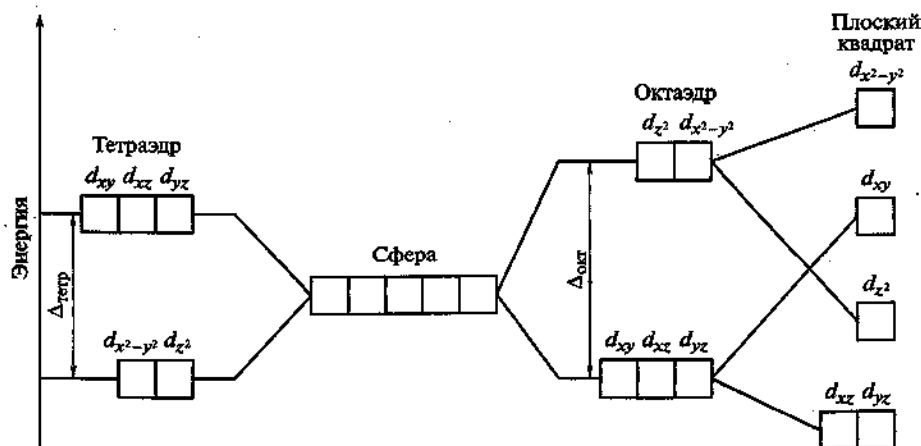
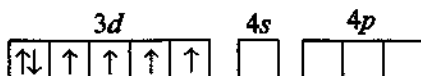


Рис. 3.5. Энергия d -орбиталей в изолированном атоме и в полях лигандов

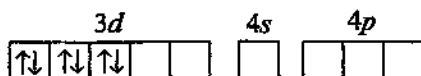
положенные в левой части ряда, называют *лигандами слабого поля*. С увеличением числа лигандов значение Δ растет. Энергия расщепления зависит также от природы иона-комплексобразователя. Например, в случае $4d$ - и $5d$ -элементов она выше, чем в случае $3d$ -элементов. Поэтому по отношению к ионам $4d$ - и $5d$ -элементов почти все лиганды рассматривают как лиганды сильного поля.

В соответствии с общими правилами сначала заполняются электронами орбитали с низким уровнем энергии, затем — орбитали с более высоким уровнем энергии. Если энергия спаривания электронов меньше энергии расщепления подуровня, то происходит спаривание электронов и появляются вакантные орбитали; в этом случае образуются *низкоспиновые комплексы*.

Например, под действием октаэдрического сильного поля лигандов при образовании комплексов может происходить перераспределение электронов, их переход с d_{z^2} -, $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей на d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбитали (см. рис. 3.5) и образование электронных пар. Так, в октаэдрическом поле лигандов CN^- электроны с $3d_{z^2}$ - и $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей иона Fe^{2+} переходят на орбитали $3d_{xy}$ и $3d_{yz}$ с более низким уровнем энергии, и электронная конфигурация иона Fe^{2+}



перестраивается в конфигурацию



При взаимодействии комплексобразователя и лиганда происходит d^2sp^3 -гибридизация и образуется комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, который имеет октаэдрическую структуру. В этом комплексе нет неспаренных электронов, поэтому его

считают низкоспиновым; и он диамагнитен. В образовании данного комплекса принимают участие орбитали не только внешней, но и предвнешней оболочек. Такие комплексы называют также *внутриорбитальными*. В комплексе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ энергия расщепления орбиталей d -подуровня ионов Fe^{2+} мала и $3d$ -электроны остаются неспаренными. Такой комплекс называют *высокоспиновым*, и он парамагнитен. Высокоспиновые комплексы, как правило, менее прочные, чем низкоспиновые.

Комплексы с координационным числом 4 могут иметь структуру плоского квадрата или тетраэдра. Плоскоквадратная координация характерна для центральных ионов $4d$ - и $5d$ -элементов, а при сильных лигандах — и для $3d^1$ -, $3d^2$ -, $3d^6$ -, $3d^8$ -элементов. В плоскоквадратных комплексах имеет место сложное расщепление d -подуровней (см. рис. 3.5). Ион Ni^{2+} образует с ионами CN^- низкоспиновый прочный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Это объясняется расщеплением d -подуровня, возникновением вакантной d -орбитали за счет спаривания d -электронов. При этом происходит dsp^2 -гибридизация атомных орбиталей и образуется комплекс, имеющий структуру плоского квадрата (см. табл. 2.4).

Тетраэдрическая координация характерна для $3d$ -элементов при лигандах слабого поля. Расположение d -подуровней после расщепления в тетраэдрическом поле иное, чем в октаэдрическом поле (см. рис. 3.5). Энергия расщепления подуровней в тетраэдрическом поле меньше энергии расщепления подуровней в октаэдрическом поле и недостаточна для того, чтобы происходило спаривание электронов. Поэтому тетраэдрические комплексы относят к высокоспиновым и парамагнитным. В качестве примера тетраэдрических комплексов можно привести $[\text{CuBr}_4]^{3-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CrF}_4]^-$.

Теория кристаллического поля очень полезна для объяснения окраски, магнитных и других свойств комплексов, но она не позволяет предсказать свойства комплексных соединений, в которых доля ковалентной составляющей связи велика, а также стехиометрию и некоторые другие важные свойства комплексов. Она неприменима к комплексам s - и p -элементов, а также к комплексам, в которых существенную роль играет структура лигандов. Сочетание метода валентных связей и теории кристаллического поля расширяет возможности объяснения свойств комплексов. Более широкие возможности для описания комплексов дает метод молекулярных орбиталей (см. гл. 2), но он достаточно сложен.

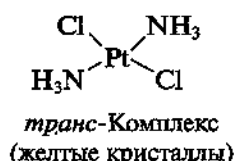
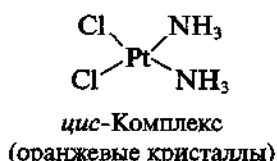
❖ **Структура и изомерия комплексов.** Геометрическая структура комплексов определяется прежде всего типом свободных орбиталей комплексообразователя, числом и влиянием лигандов на комплексообразователя и, в конечном счете, типом гибридизации орбиталей. В зависимости от типа гибридизации орбиталей комплексообразователя формируются линейные, треугольные, тетраэдрические, квадратные (плоские), бипирамидальные, октаэдрические и другие структуры (см. табл. 2.4).

В комплексных соединениях с разнородными лигандами, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, может проявляться изомерия. *Изомерами* называют соединения одинакового состава, но разного строения. Довольно часто для плоскоквадратных и октаэдрических структур встречается пространственная изомерия, при которой лиганды могут занимать разные места вокруг комплексообразователя.

Таблица 3.2. Окраска некоторых комплексных соединений кобальта

Комплексное соединение	Окраска	Комплексное соединение	Окраска
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	Розовая	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Пурпурная
$\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$	Синяя	<i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	Зеленая
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Оранжевая	<i>цис</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	Фиолетовая

Если одинаковые лиганды расположены рядом, то это *цис*-форма, если напротив — *транс*-форма:



Некоторые свойства комплексных соединений. Теория кристаллического поля и метод валентных связей позволяют предсказать некоторые свойства комплексных соединений, такие как прочность комплексов, магнитные свойства и окраска соединений. И наоборот, из экспериментов по изучению свойств комплексных соединений можно судить об электронной структуре комплексов. Прочность комплексов будет рассмотрена в гл. 8.

Магнитные свойства определяются числом неспаренных электронов в комплексах. Например, в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ в образовании связей не участвуют $3d$ -электроны, поэтому четыре $3d$ -электрона остаются неспаренными. Комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ — высокоспиновый и парамагнитный. Наоборот, в случае иона Co^{3+} в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ под влиянием поля лигандов происходит расщепление $3d$ -орбиталей, спаривание $3d$ -электронов, в результате чего не остается неспаренных электронов. Поэтому комплекс (гибридизация d^2sp^3) диамагнитен.

Окраска комплексных соединений зависит от природы лигандов и комплексообразователя. В результате расщепления d -орбиталей в поле лигандов появляется возможность перехода электронов с подуровней низкой энергии на подуровни более высокой энергии, например в октаэдрическом поле с подуровней d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} на вакантные подуровни с более высокой энергией d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ под действием поглощаемых квантов света. Однако положение электронов в этом случае неустойчивое, и они вновь возвращаются в исходное состояние.

В зависимости от разности энергий расщепленных уровней Δ (см. рис. 3.5) комплексы поглощают кванты света определенных диапазонов длин волн, поэтому имеют соответствующую окраску (табл. 3.2).

Таким образом, сочетание метода валентных связей с элементами теории кристаллического поля позволяет объяснить механизм образования химических связей и многие свойства комплексных соединений.

- 3.12. Укажите, какие орбитали комплексообразователя участвуют в формировании химических связей в комплексах $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Каково строение комплексов?
- 3.13. Какие орбитали комплексообразователя участвуют в формировании химических связей в комплексах $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$? Каково строение комплексов? Диамагнитными или парамагнитными свойствами обладают эти комплексы?
- 3.14. Комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет три неспаренных электрона, а ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ не имеет неспаренных электронов. Объясните причину такого различия.
- 3.15. Каково строение и каковы магнитные свойства комплексов, приведенных в табл. 3.2? Распределите эти комплексы на высокоспиновые и низкоспиновые.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ВЕЩЕСТВ В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

В настоящей главе рассмотрено влияние взаимодействий между атомами, ионами и молекулами веществ в различных агрегатных состояниях на свойства этих веществ.

§ 4.1. Агрегатные состояния веществ. Химические системы

Вещества могут находиться в трех *агрегатных состояниях*: газообразном, жидком и твердом. При очень высоких температурах возникает особая разновидность газообразного состояния — плазма.

Характерные особенности веществ в различных агрегатных состояниях. В *газообразном состоянии* молекулы находятся друг от друга на значительных расстояниях и, следовательно, занимают очень малую долю объема. Поэтому при невысоких давлениях и температурах молекулы в газообразном состоянии практически не взаимодействуют друг с другом. Структура вещества в газообразном состоянии не упорядочена.

В *жидком состоянии* расстояния между частицами значительно меньше, чем в газообразном состоянии. Частицы занимают основную часть объема, постоянно соприкасаются друг с другом и притягиваются друг к другу. Наблюдается некоторая упорядоченность частиц (ближний порядок). Частицы подвижны относительно друг друга.

В *твердом состоянии* частицы настолько близко расположены друг к другу, что между ними возникают прочные связи. Практически отсутствует движение частиц относительно друг друга, и существует высокая упорядоченность структуры.

Свойства веществ в разных агрегатных состояниях существенно различаются.

Химические системы. Химия изучает взаимодействия частиц веществ, находящихся в различных физических состояниях. Число этих частиц огромно. Например, если в сосуде содержится всего 0,1 моля вещества, то число частиц достигает астрономических значений — $6 \cdot 10^{22}$ частиц. Это не просто частицы, а система частиц.

Система — это совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, которая мысленно или фактически обособлена от окружающей среды. Все, что находится вне системы, называют *внешней средой*.

Различают *гомогенные* и *гетерогенные системы*. *Гомогенные системы* состоят из одной фазы, *гетерогенные системы* — из двух или более фаз.

Фаза — это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Если в состав системы входят вещества или частицы, способные к химическому взаимодействию, то эти системы считают *химическими*.

Химическую систему характеризуют определенными параметрами. К *параметрам системы* относятся температура, давление, объем, масса и концентрация. Системы существуют при определенных условиях. Например, системы на Земле находятся при определенном давлении и определенной температуре, в магнитном, электрическом и гравитационном полях, при некоторой освещенности видимым светом. В дальнейшем будем считать воздействие на систему магнитных, электромагнитных, гравитационных и световых полей постоянным и учитывать не будем. В данном параграфе остановимся на трех параметрах системы, необходимых для дальнейшего изложения материала: температуре, давлении и концентрации.

Температура. В научных исследованиях используют *абсолютную* (или *термодинамическую*) *температуру* и *температуру по Цельсию*. Единицей измерения абсолютной температуры служит кельвин (К). В этой шкале точку 0 К называют *абсолютным нулем температуры*. Единица измерения температуры по Цельсию — градус Цельсия ($^{\circ}\text{C}$): $0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}^1$.

Хотя абсолютный нуль температуры недостижим, в лабораториях удалось добиться значений температуры, отличающихся от 0 К на 0,001 К.

При температурах, близких к абсолютному нулю, проявляются весьма необычные свойства веществ, такие как *сверхпроводимость* металлов, т. е. почти полное отсутствие электрического сопротивления, и *сверхтекучесть* гелия, т. е. почти полное исчезновение вязкости.

Сравнение свойств различных веществ необходимо проводить при какой-либо одной — стандартной температуре. *Стандартной температурой* считают температуру, равную 273 К (0°C).

Давление. Ранее в качестве единицы давления служили атмосфера (атм) и высота ртутного столба в миллиметрах (мм рт. ст.): $1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ Эти единицы до сих пор используют в некоторых случаях.

В Международной системе (Systeme International — SI; в русской транскрипции — СИ) единицей измерения давления является паскаль (Па): $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$; $1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа}$.

В газовых смесях давления отдельных i -х составляющих называют *парциальными давлениями* (p_i). Согласно *закону Дальтона*: общее давление смеси газов ($p_{\text{см}}$) равно сумме парциальных давлений компонентов p_i :

$$p_{\text{см}} = \sum_i p_i. \quad (4.1)$$

Стандартным давлением газа до недавнего времени считали 101,325 кПа. В 1984 г. IUPAC рекомендовал принять в качестве стандартного — давление, равное 100 кПа (1 бар). Далее в соответствии с этой рекомендацией *стандартным давлением* считаем давление, равное 100 кПа (1 бар).

¹ В дальнейшем для упрощения записи в случае абсолютной температуры цифры после запятой приводить не будем.

Таким образом, *стандартными условиями* являются: температура 273 К (0 °С) и давление 100 кПа. Эти условия иногда называют также *нормальными*. Многие справочные данные были рассчитаны для стандартного давления 1 атм. При переходе к новому стандартному давлению следовало бы пересчитать эти данные. Однако это потребует существенных затрат. Для использования имеющихся справочных данных целесообразно ввести *относительное давление* $\bar{p}$, равное отношению давления p , выраженного в килопаскалях, к стандартному давлению $p_{\text{ст}} = 100 \text{ кПа}$:

$$\bar{p} = \frac{p}{p_{\text{ст}}}.$$

Относительное давление $\bar{p}$ — величина безразмерная. Если парциальное или общее давление равно стандартному давлению, то относительное парциальное давление или относительное общее давление равно единице.

Концентрация. Отношение количества вещества или массы вещества, содержащегося в системе, к объему или массе этой системы называют *концентрацией*. Известно несколько способов выражения концентрации (прил. 1). Здесь рассмотрим лишь некоторые из них.

Молярная концентрация вещества (c) — это отношение количества вещества (в молях), содержащегося в системе, к объему этой системы. Единица измерения молярной концентрации — моль/м³ (моль/л); например, $c(\text{NH}_3) = 1 \text{ моль/л}$, $c(\text{CO}_2) = 0,5 \text{ моль/л}$.

Молярная (молярная) доля вещества (x) — это отношение количества вещества данного компонента (в молях), содержащегося в системе, к общему количеству вещества (в молях) в системе. Молярная доля может быть выражена в долях единицы, процентах (%) — сотая доля, промилле (‰) — тысячная доля и в миллионных долях (млн⁻¹ или ppm).

Объемная доля вещества (φ) — это отношение объема компонента, содержащегося в системе, к общему объему системы. Объемная доля может быть выражена в долях единицы, процентах, промилле или в миллионных долях. В газовой смеси парциальное давление i -го компонента, выраженное в килопаскалях, пропорционально его объемной доле (φ_i):

$$p_i = K\varphi_i,$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Для оценки экологической опасности вещества используют *предельно допустимую концентрацию* (ПДК) вещества. Это — допустимые концентрации вещества в воздухе рабочей зоны (мг/м³), в воде водоема (мг/л) и т. д.

Таким образом, существование веществ в трех агрегатных состояниях объясняется проявлением сил взаимодействия между частицами при их сближении и изменением соотношения между энергией притяжения и кинетической энергией частиц в зависимости от температуры. При изучении свойств веществ в химии используют системный подход, согласно которому систему рассматривают как совокупность взаимодействующих частиц, характеризуемую определенными параметрами, такими как давление, объем, масса, температура и концентрация. Для сравнения взаимодействия веществ в различных условиях вводят понятие стандартных (нормальных) давлений и температур.

- ?
- Дана газовая система объемом 1 м^3 , находящаяся при стандартных условиях и состоящая из CO_2 (объемная доля 40 %) и H_2 (объемная доля 60 %). Рассчитайте парциальные давления, молярные и массовые доли (%) компонентов.
 - Рассчитайте массовую долю сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в растворе, если известно, что молярная концентрация этого раствора $0,2 \text{ моль/л}$ и плотность раствора $1,015 \text{ г/см}^3$.
 - К 600 г раствора гидроксида натрия NaOH с массовой долей 15 % добавили $0,5 \text{ л}$ воды. Рассчитайте массовую долю NaOH в новом растворе.

§ 4.2. Газообразное состояние вещества

Законы идеальных газов. Основной газовый закон выражается *уравнением состояния газа (уравнением Менделеева — Клапейрона)*:

$$pV = nRT, \quad (4.2)$$

где p — давление; V — объем; T — температура, К; n — число молей газа; R — универсальная газовая постоянная:

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} = 8,314 \frac{\text{л} \cdot \text{кПа}}{\text{К} \cdot \text{моль}} = 0,08206 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}}.$$

Газ, который подчиняется основному газовому закону, называют *идеальным*.

В 1811 г. итальянский ученый А. Авогадро высказал гипотезу, которая позднее получила название *закона Авогадро*, согласно которой в равных объемах разных газов при одинаковых значениях давления и температуры содержится одинаковое число молекул. В одном моле содержится $6,022 \cdot 10^{23}$ молекул. При стандартных (нормальных) условиях один моль газа занимает объем $22,4 \text{ л}$.

Закон Авогадро позволяет рассчитать плотность газа (ρ_0) при стандартных условиях как отношение молярной массы M к объему одного моля:

$$\rho_0 = M/22,4. \quad (4.3)$$

Например, плотность азота N_2 при стандартных условиях равна

$$\rho_0 = \frac{28 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}} = 1,25 \text{ г/дм}^3.$$

На основании уравнения (4.3) можно определить молярную массу газа

$$M = 22,4\rho_0. \quad (4.3a)$$

Молярную массу неизвестного газа M_x можно также определить, зная молярную массу известного газа M_A и отношение плотностей этих газов ρ_x/ρ_A :

$$M_x = M_A \rho_x / \rho_A.$$

Молярную массу газа также можно определить, используя уравнение состояния идеального газа (4.2): поскольку $n = m/M$, то

$$M = \frac{mRT}{pV}, \quad (4.4)$$

где m — масса газа.

❖ **Молекулярно-кинетическая теория газов.** Для идеального газа разработана модель его поведения, которая позволяет объяснить газовые законы. При ее создании исходили из следующих допущений:

- газ состоит из большого числа молекул, которые находятся в непрерывном движении;
- молекулы газа занимают пренебрежимо малую долю объема;
- молекулы газа не взаимодействуют друг с другом;
- время столкновения молекул друг с другом очень мало по сравнению со временем между столкновениями;
- средняя кинетическая энергия газа прямо пропорциональна абсолютной температуре.

На основании этих предположений выведено уравнение для среднего квадрата скорости молекул ($\bar{u}^2$):

$$\bar{u}^2 = 3RT/M \quad (4.5a)$$

или для среднеквадратичной скорости ($\bar{u}$):

$$\bar{u} = \sqrt{3RT/M}. \quad (4.5b)$$

Как видно, при данной температуре среднеквадратичная скорость молекул газа определяется его молярной массой. Например, при температуре 273 К среднеквадратичная скорость молекул CO_2 составляет 410 м/с, а молекул H_2 — 1930 м/с. При постоянной температуре среднеквадратичная скорость молекул газа также постоянна, однако скорости отдельных молекул значительно различаются. Распределение молекул по скоростям называют *распределением Максвелла — Больцмана*. Оно зависит как от типа газов (рис. 4.1), так и от температуры (рис. 4.2). Подобно распределению по скоростям существует распределение Максвелла — Больцмана по энергиям частиц.

Вследствие непрерывного движения молекулы газа стремятся распространиться по всему объему. Такое распространение молекул получило название

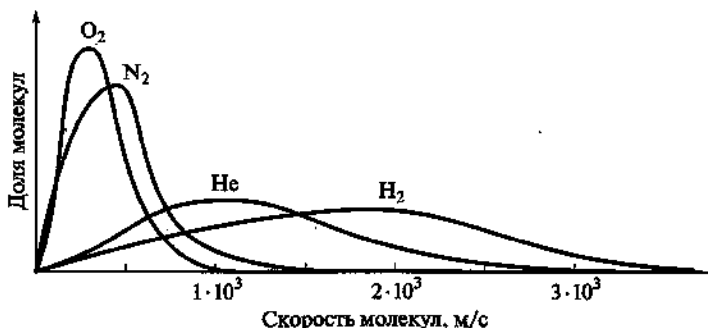


Рис. 4.1. Распределение молекул по скоростям Максвелла — Больцмана при температуре 298 К

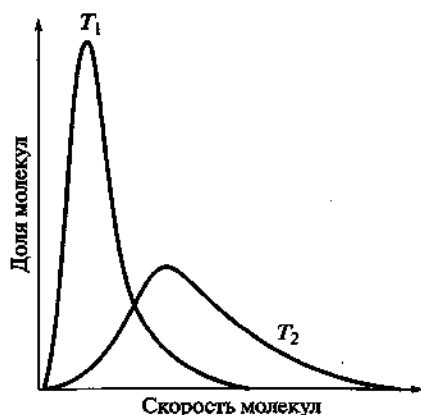


Рис. 4.2. Влияние температуры на распределение молекул по скоростям ($T_2 > T_1$)

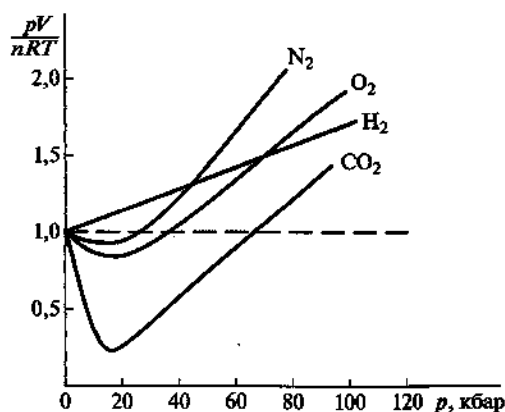


Рис. 4.3. Отклонение свойств реальных газов (сплошные линии) от свойств идеального газа (пунктирная линия) при температуре 273 К

диффузии. Согласно закону Грэхэма скорость диффузии (v_d) молекул газа через пористую перегородку обратно пропорциональна корню квадратному из плотности газа (ρ):

$$v_d \sim \sqrt{1/\rho}.$$

С учетом уравнения (4.3) получим

$$v_{d1}/v_{d2} = \sqrt{M_2/M_1}, \quad (4.6)$$

где v_{d1} , v_{d2} — скорость диффузии первого и второго газа соответственно; M_1 , M_2 — молярная масса первого и второго газа соответственно.

Как следует из уравнения (4.6), с помощью диффузии через пористые перегородки можно разделять газы, имеющие разные молярные массы. Такой способ, например, был использован для разделения газообразных фторидов урана $^{238}\text{UF}_6$ и $^{235}\text{UF}_6$.

❖ **Реальные газы.** Поведение реальных газов отклоняется от поведения идеального газа, подчиняющегося газовым законам. Эти отклонения растут с увеличением давления (рис. 4.3) и понижением температуры. Основной причиной таких отклонений является межмолекулярное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы силы; см. гл. 3). Кроме того, каждая молекула имеет собственный объем, что не учитывает кинетическая теория газов.

В 1883 г. И. Ван-дер-Ваальс предложил уравнение состояния реального газа, получившее название *уравнения Ван-дер-Ваальса*:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT. \quad (4.7)$$

Коэффициенты a и b называют *постоянными Ван-дер-Ваальса*. Поправка, вносимая в давление, учитывает межмолекулярные взаимодействия, а по-

Таблица 4.1. Ван-дер-ваальсовы постоянные для некоторых газов

Газ	$a, \frac{\text{л}^2 \cdot \text{кПа}}{\text{моль}^2}$	$b, \frac{\text{л}}{\text{моль}}$	Газ	$a, \frac{\text{л}^2 \cdot \text{кПа}}{\text{моль}^2}$	$b, \frac{\text{л}}{\text{моль}}$
H ₂	24,9	0,0266	N ₂	140,8	0,0391
Ne	21,4	0,0171	CH ₄	227,9	0,0428
Ar	32,6	0,0322	CO ₂	363,7	0,0427
Xe	42,4	0,0510	Cl ₂	657,4	0,0562
O ₂	137,8	0,3180	CCl ₄	2 066,0	0,1383

правка, вносимая в объем, — объем молекул (табл. 4.1). Соответственно, постоянная b растет с увеличением размера молекул. Постоянная a растет с увеличением энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул.

Состав земной атмосферы. Атмосфера Земли состоит из слоев тропосферы (высота до 10 км), стратосферы (высота до 50 км), мезосферы (высота до 84 км) и термосферы (высота до 110 км). На границах между этими слоями температура имеет либо минимальное (тропосфера — стратосфера и мезосфера — термосфера), либо максимальное (стратосфера — мезосфера) значение. С увеличением высоты давление в атмосфере уменьшается от среднего значения 101,3 кПа на уровне моря до 133 Па на высоте 50 км и до 0,3 Па на высоте 100 км.

Химический состав атмосферы достаточно сложен и значительно изменяется по ее высоте. В табл. 4.2 приведен химический состав чистого сухого воздуха около земной поверхности. Кроме указанных в таблице газов в атмосфере присутствуют и другие, например пары воды и ксенон. Указанные в таблице газы появились в атмосфере в основном в результате естественных процессов, происходящих в атмосфере, гидросфере (водной среде) Земли и литосфере (земной коре). Кроме того, в атмосферу поступает большое число продуктов деятельности человека, таких как оксиды азота, серы и углерода, озон (табл. 4.3), причем с каждым годом их объемы возрастают.

Таблица 4.2. Химический состав чистого сухого воздуха на уровне моря ($p = 101,3$ кПа)

Вещество	Мольная доля	Парциальное давление, кПа	Вещество	Мольная доля	Парциальное давление, кПа
N ₂	0,78084	79,1	He	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$
O ₂	0,20948	21,2	CH ₄	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Ar	0,00934	0,94	Kr	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
CO ₂	0,00034	0,035	H ₂	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ne	0,00018	0,02	N ₂ O	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Таблица 4.3. Источники загрязнений и средние концентрации загрязнителей атмосферы

Загрязнитель	Источники загрязнений	Средняя концентрация, ppm	
		в тропосфере	в воздухе больших городов
CO	Разложение органических веществ, сжигание топлива, промышленные процессы	0,05 — 0,1	10 — 50
SO ₂	Вулканические газы, лесные пожары, бактериальная деятельность, промышленные процессы	≤ 0,01	0,08 — 2
NO _x	Электрические разряды, сжигание топлива, промышленные процессы	0,01	0,05 — 0,2
O ₃	Электрические разряды, диффузия из стратосферы, фотохимические процессы	≤ 0,01	0,02 — 0,5

Примеси SO₂ и NO_x вызывают *кислотные дожди*, которые наносят большой вред растительному и животному миру, человеку, технике и памятникам культуры (см. гл. 15). Монооксид углерода, соединяясь с атомом железа гемоглобина (см. гл. 3), снижает его способность переносить кислород в организме и этим представляет опасность для человека. Наибольшее количество монооксида углерода отмечено в крупных городах, где на транспортных магистралях в часы пик содержание CO превышает фоновое значение на несколько порядков. Значительное повышение содержания CO (в 2,5 — 5 раз) наблюдается в организме у курильщиков. Концентрация CO во вдыхаемом при курении воздухе примерно в 1 000 раз превышает его среднюю концентрацию в чистой атмосфере и в 40 раз — в атмосфере больших городов.

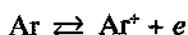
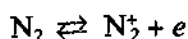
Озон в воздухе тропосферы является нежелательной примесью, так как оказывает вредное влияние на здоровье человека (см. гл. 15).

Из-за сжигания топлива в последние годы постоянно возрастает содержание диоксида углерода в атмосфере. Так, за последние 30 лет концентрация CO₂ возросла примерно на 15 %. Высокая концентрация CO₂ и некоторых других газов в атмосфере вызывает так называемый *парниковый эффект*, который является одной из причин потепления климата на Земле со многими серьезными последствиями для человечества (см. гл. 15).

На химический состав атмосферы особое влияние оказывают химические реакции, протекающие под действием солнечных лучей (фотохимические реакции), которые будут рассмотрены в гл. 7.

Плазма. При очень высоких температурах (10⁴ К и выше) газ переходит в особое состояние, называемое *плазмой*. Поскольку свойства веществ в плазменном состоянии существенно отличаются от свойств веществ в газообразном, жидком и твердом состояниях, плазму можно рассматривать как четвертое состояние вещества.

В этом состоянии газ содержит положительно заряженные ионы и электроны и обладает ионно-электронной проводимостью. Появление ионов и электронов в плазме обусловлено диссоциацией молекул при очень высоких температурах, например:



В плазменном состоянии находится основная часть вещества Вселенной, включая Солнце и другие звезды. Плазма существует в верхних слоях атмосферы. Плазма может быть получена и искусственно под действием высоких энергий в особых аппаратах, называемых плазмотронами.

Характерной особенностью плазмы является высокий энергетический уровень ее частиц, что позволяет проводить в плазме химические реакции, требующие подвода высоких энергий. Плазма подчиняется газовым законам. Основное ее отличие от обычных газов проявляется при воздействии магнитного и электрического полей, при котором в плазме возникает направленное движение ионов и электронов.

Таким образом, можно утверждать, что идеальные газы описываются уравнением состояния, а реальные газы — уравнением Ван-дер-Ваальса. К важным закономерностям, которым подчиняются газы, следует отнести закон Дальтона о парциальных давлениях, закон Авогадро, уравнение для скоростей молекул и распределение Максвелла — Больцмана.

- ?
- 4.4. Определите молярные массы газов, имеющих плотность при стандартных условиях соответственно 1,43 и 0,179 г/дм³. Назовите эти газы.
 - 4.5. Определите поправки на давление и объем для метана CH₄ и тетрахлорметана CCl₄ при стандартных условиях.
 - 4.6. Рассчитайте, сколько килограммов кислорода содержится в баллоне объемом 50 л при температуре 25 °С и давлении 790 кПа.
 - 4.7. Какой объем аммиака можно получить из 100 м³ азота согласно уравнению реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$?

§ 4.3. Жидкое состояние вещества

При повышении давления расстояние между частицами газа уменьшается и все больше проявляются силы притяжения молекул. При некотором давлении, зависящем от природы вещества и температуры, происходит превращение газа в жидкость — конденсация газа. В настоящем параграфе обсуждаются в основном индивидуальные жидкости. Свойства растворов будут рассмотрены в гл. 8.

♦ **Молекулярно-кинетическая теория жидкого состояния.** В жидком состоянии расстояния между частицами значительно меньше, чем в газах, поэтому между ними возникают ван-дер-ваальсовы взаимодействия: дисперсионные, диполь-дипольные и индукционные. Эти взаимодействия удерживают молекулы около друг друга и приводят к некоторому их упорядочению или объединению частиц и к образованию кластеров (см. § 3.3). В случае одинаковых частиц кластеры в жидкости называют *ассоциатами*. Поскольку

упорядочение происходит на уровне относительно небольших групп частиц, то говорят о существовании в жидкости ближнего порядка. Степень упорядочения повышается с увеличением полярности молекул, так как при этом растут ван-дер-ваальсовы силы (см. табл. 3.1). Особенно значительно упорядочение при образовании водородных связей между молекулами (см. § 3.2). В случае жидкостей с водородными связями между молекулами (например, воды, фтороводорода, аммиака) проявляются аномальные свойства.

Водородные связи и тем более ван-дер-ваальсовы силы относительно непрочные, поэтому молекулы в жидком состоянии находятся в непрерывном движении. Непрерывное хаотическое движение частиц в жидкости получило название *броуновского движения*, по имени английского ученого К. Броуна, который впервые наблюдал это явление. Скорость движения и энергия отдельных молекул в жидкости различаются. Для жидкого состояния также применимо распределение молекул по скоростям и энергиям Максвелла — Больцмана (см. рис. 4.1, 4.2). Отдельные молекулы, обладающие относительно высокой энергией, могут вырываться из жидкости и переходить в газообразное состояние. Этот процесс называют *испарением* жидкости. Склонность жидкости к испарению называют *летучестью*. Чем меньше силы межмолекулярного взаимодействия, тем выше летучесть жидкости. Вследствие испарения растет парциальное давление пара данной жидкости в газовой фазе над жидкостью. При повышении парциального давления пара ускоряется обратный процесс — захват молекул жидкостью, т.е. *конденсация* пара. При некотором парциальном давлении скорости испарения и конденсации пара становятся равными. Такое давление получило название *давления насыщенных паров жидкости*. С увеличением энергии взаимодействия между молекулами при одной и той же температуре давление насыщенных паров уменьшается (рис. 4.4). Особенно заметно снижение давления насыщенных паров в случае жидкостей, между молекулами которых возникают водородные связи. Давление насыщенных паров (p) растет с увеличением абсолютной температуры по экспоненциальному закону:

$$p = A \exp\left(-\frac{B}{RT}\right), \quad (4.8)$$

где A , B — константы.

При парциальном давлении насыщенных паров жидкости, равном атмосферному давлению, образуются пузырьки газа и начинается кипение. Температуру, при которой достигается это состояние, называют *температурой кипения* жидкости. Она возрастает с увеличением энергии взаимодействия между молекулами (см. табл. 3.1, рис. 4.4). Температура кипения растет с увеличением давления. Поэтому, например, в закрытых сосудах скорость приготовления пищи выше, чем в открытых, а в горах ниже, чем на равнине.

❖ **Некоторые свойства жидкостей.** Жидкости обладают текучестью. Сопротивление жидкости текучести получило название *вязкости*. Вязкость растет с увеличением энергии взаимодействия частиц и зависит от строения молекул. С увеличением температуры вязкость уменьшается.

Силы взаимодействия между молекулами, находящимися на поверхности, не уравновешены, так как со стороны газа отсутствуют молекулы данной жид-

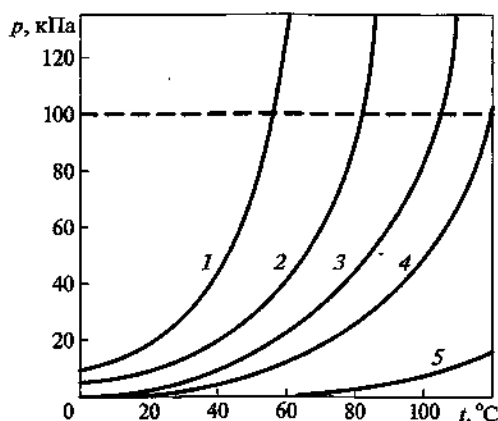


Рис. 4.4. Давление насыщенных паров некоторых жидкостей: ацетон (1), этанол (2), вода (3), уксусная кислота (4) и этиленгликоль (5). Пунктирная линия соответствует температуре кипения жидкостей при нормальном давлении

кости. Поэтому результирующая сила взаимодействия поверхностных молекул направлена в глубь жидкости. Под действием этой силы жидкость стремится к сокращению площади поверхности. Поскольку сфера имеет наименьшую площадь поверхности по сравнению с другими формами для частиц одинакового объема, капли жидкости имеют сферическую форму. Для образования новой поверхности требуется дополнительная энергия, которая получила название *поверхностного натяжения* (σ); ее измеряют в джоулях на квадратный метр (Дж/м²). Поверхностное натяжение возрастает с увеличением сил межмолекулярного взаимодействия. Например, поверхностное натяжение воды, для которой межмолекулярное взаимодействие велико из-за наличия водородных связей, равно 72,8 мДж/м² (273 К), в то время как для метанола лишь 22,6 мДж/м² (273 К). Поверхностное натяжение уменьшается с увеличением температуры (см. § 6.3).

❖ **Жидкие кристаллы.** Некоторые вещества в жидком состоянии обладают высокой степенью упорядоченности. Как правило, это вещества, молекулы которых имеют удлинённую форму. Такие вещества получили название *жидких кристаллов*. В качестве примера жидкокристаллических веществ можно привести азосоединения, производные коричной кислоты, азолитинов и стероидов. По степени упорядоченности и свойствам жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между жидким и твердым состояниями. Жидкие кристаллы обладают текучестью, но в то же время имеют дальний порядок, т. е. упорядоченность по всему объему. При некоторой температуре, называемой *температурой просветления*, они переходят в обычное жидкое состояние и становятся прозрачными. Структура жидких кристаллов изменяется также под действием электрических и магнитных полей и при механических воздействиях. Эти свойства позволили применять жидкие кристаллы для изготовления экранов дисплеев, микрокалькуляторов, циферблатов часов, измерительных приборов в медицине и т. д.

Таким образом, молекулярно-кинетическая теория с учетом сил взаимодействия между молекулами позволяет объяснить основные свойства жид-

костей: вязкость, давление насыщенных паров, поверхностное натяжение и др.

- ? 4.8. Объясните, почему вязкость и поверхностное натяжение бензола ниже, чем воды.
- 4.9. Рассчитайте, во сколько раз возрастет давление насыщенных паров этанола при увеличении температуры от -50 до $+50$ °С, если константа B в уравнении (4.8) равна $39,2$ кДж/моль.
- 4.10. На основании рис. 4.4 определите температуру кипения воды, этанола и ацетона в горах, где давление будет составлять 80 кПа.

§ 4.4. Твердые вещества

При охлаждении жидкости происходит дальнейшее снижение кинетической энергии частиц. При некоторой температуре или в некотором интервале температур жидкость переходит в твердое состояние, в котором частицы практически утрачивают поступательное движение и совершают в основном колебания около своего положения. В отличие от газов, носителями свойств которых являются молекулы, носителем свойств твердого тела является фаза (см. § 4.1). Твердые вещества могут находиться в аморфном или кристаллическом состоянии.

Аморфное состояние вещества. Вещества в аморфном состоянии не имеют упорядоченной структуры. Подобно жидкости у аморфных веществ наблюдается только ближний порядок. Поэтому вещества в аморфном состоянии еще называют переохлажденными жидкостями с аномально высокой вязкостью. Некоторые из них очень медленно текут. Например, при длительном сроке службы оконные стекла в нижней части толще, чем в верхней. Из аморфных веществ наиболее известно стекло, поэтому аморфное состояние еще называют стеклообразным. В аморфном состоянии также могут находиться многие полимеры, смолы, простые вещества (Se, Si, Ag и др.), оксиды (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 и др.), сульфаты, карбонаты, некоторые многокомпонентные неорганические системы.

Некоторые вещества, например определенные полимеры, в твердом виде могут находиться только в аморфном состоянии. Другие вещества получают в аморфном состоянии под воздействием очень высоких давлений или путем сверхбыстрого охлаждения расплавов. Последним способом, например, получают так называемые металлические стекла, обладающие особыми качествами, в том числе высокой устойчивостью против действия химических реагентов.

Аморфные вещества *изотропны*, т.е. имеют одинаковые свойства во всех направлениях. Кроме того, аморфные вещества плавятся не при строго определенной температуре, а в некотором температурном интервале.

Кристаллическое состояние вещества. Подавляющее большинство твердых веществ находится в кристаллическом состоянии, поэтому далее в данной главе будет рассмотрено лишь это состояние.

Кристаллическое состояние характеризуется дальним порядком, т.е. трехмерной периодичностью структуры во всем объеме твердого тела. Регулярное

расположение частиц в твердом теле изображают в виде решетки, в узлах которой находятся те или иные частицы, соединенные воображаемыми линиями.

Монокристаллы (одиночные кристаллы) характеризуются *анизотропностью*, т.е. зависимостью свойств от направления в пространстве. Реальные вещества поликристаллические, т.е. состоят из множества кристаллов, ориентированных по разным осям координат, поэтому в поликристаллических телах анизотропия не проявляется.

Кристаллические вещества плавятся при определенной температуре, называемой *температурой плавления*. При нагревании кристаллического твердого тела практически невозможно превысить его температуру плавления, пока вещество полностью не расплавится.

Кристаллы характеризуют энергией кристаллической решетки, постоянной кристаллической решетки и координационным числом. *Координационным числом* обычно называют число частиц, непосредственно примыкающих к данной частице в кристалле. Чем больше координационное число, тем плотнее упаковка кристалла, т.е. тем большую долю объема занимают частицы вещества. *Постоянная кристаллической решетки* характеризует расстояния между центрами частиц, занимающих узлы в кристалле, в направлении характеристических осей, т.е. осей, которые совпадают с направлениями основных граней.

Энергия кристаллической решетки — это энергия, необходимая для разрушения одного моля кристалла и удаления частиц за пределы их взаимодействия. Если в узлах решетки находятся атомы или молекулы, то энергию решетки называют *энергией сублимации*. Основной вклад в энергию кристаллической решетки вносит энергия химической связи между частицами в решетке. Единица измерения энергии решетки, как и энергии химических связей, — килоджоуль на моль (кДж/моль).

Особую роль играет фазовый состав кристаллов. Физические и химические свойства кристаллического (немолекулярного) вещества определяются составом и строением фазы (см. § 4.1), которая является формой существования химического соединения в твердом состоянии.

Кристаллические структуры. Наименьшей структурной единицей кристалла, которая выражает все свойства его симметрии, является *элементарная ячейка*. При многократном повторении ячейки по трем измерениям получают всю кристаллическую решетку. Существует семь основных ячеек (рис. 4.5), которые различаются постоянными ячейки a , b , c , а также углами α , β , γ между характеристическими осями (табл. 4.4). Кроме основных элементарных ячеек имеется еще семь элементарных ячеек, являющихся как бы производными от основных, например кубическая объемно-центрированная и кубическая гранецентрированная (рис. 4.6).

Тип кристаллической решетки определяется природой и размерами частиц, природой химических связей между частицами, температурой и другими факторами. Частицы размещаются в решетке таким образом, чтобы энергия системы была минимальна. Для частиц сферической формы это достигается при максимальном координационном числе, т.е. при наиболее плотной упаковке (см. рис. 4.6).

Некоторые вещества близкой химической природы образуют одинаковые кристаллические структуры. Такие вещества называют *изоморфными*. В изо-

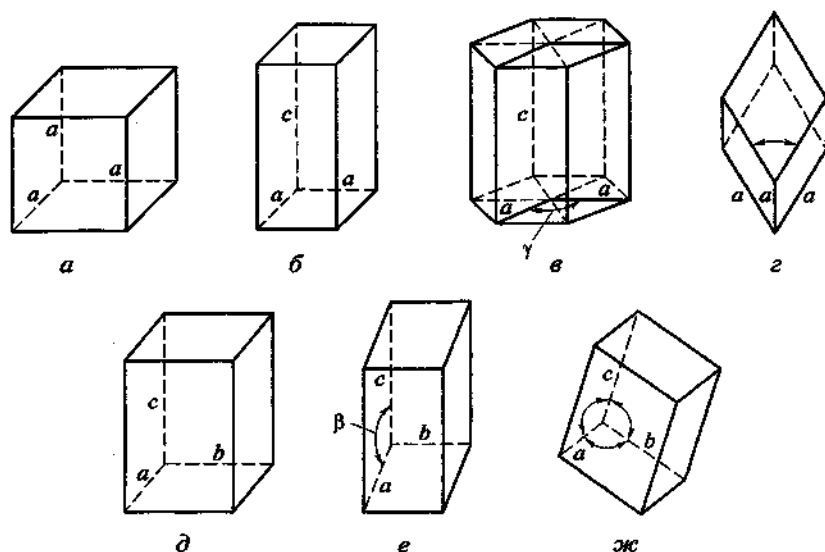


Рис. 4.5. Элементарные ячейки:

а — кубическая; *б* — тетрагональная; *в* — гексагональная; *г* — ромбоэдрическая; *д* — орторомбическая; *е* — моноклиная; *ж* — триклиная

морфных структурах частицы могут замещать друг друга, например ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в Ca_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 ; ионы K^+ и Rb^+ , а также Al^{3+} и Cr^{3+} в квасцах $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

При замещении даже части ионов могут изменяться свойства вещества. Например, при замещении части ионов Al^{3+} в корунде Al_2O_3 на ионы Cr^{3+} прозрачные кристаллы становятся красными (рубин), а на ионы Ti^{3+} и Fe^{3+} — синими (сапфир).

Таблица 4.4. Постоянные элементарных ячеек и углы между характеристическими осями

Элементарная ячейка	Постоянные ячейки	Углы между характеристическими осями
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Орторомбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклиная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Триклиная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

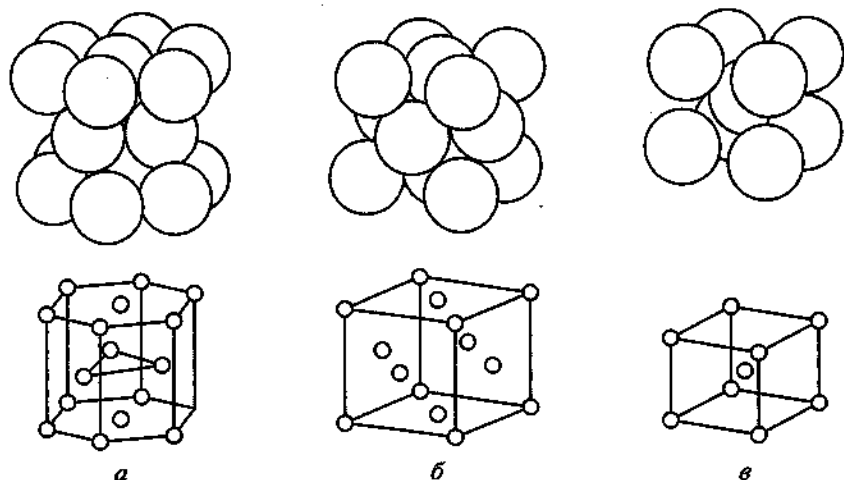


Рис. 4.6. Упаковка частиц:

а — гексагональная; *б* — кубическая гранецентрированная; *в* — кубическая объемно-центрированная

Многие соединения могут существовать в двух или более кристаллических структурах. Такое явление называют *полиморфизмом*. В качестве примера полиморфизма можно привести существование диоксида кремния SiO_2 в виде гексагонального кварца, ромбического тридимита и кубического кристобалита. Полиморфные модификации известны и для большинства простых веществ, в этом случае их называют *аллотропными* (по форме) *модификациями*. В качестве примера можно назвать аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, карбин и фуллерен (см. § 12.4). Карбин был открыт в 1968 г. (А. Сладков, Россия), а фуллерен в 1973 г. теоретически (Д. Бочвар, Россия) и в 1985 г. экспериментально (Г. Крото и Р. Сمولли, США).

По природе частиц в узлах кристаллической решетки и химических связей между частицами все кристаллы можно подразделить на молекулярные, атомно-ковалентные, ионные и металлические (табл. 4.5). Кроме того, существуют кристаллы с несколькими типами химических связей.

Молекулярные кристаллы. В узлах решеток молекулярных кристаллов находятся молекулы, между которыми действуют ван-дер-ваальсовы силы, имеющие невысокую энергию (см. гл. 3). Это и определяет свойства молекулярных кристаллов (см. табл. 4.5, 4.6). Вещества с молекулами сферической формы имеют структуру плотной упаковки. Кристаллы с полярными молекулами в узлах имеют более высокую прочность и температуру плавления, чем кристаллы с неполярными молекулами в узлах (см. табл. 4.6). Значительное упрочнение кристаллов обуславливают водородные связи, например как в случае кристаллов льда (см. табл. 4.6). Из-за направленности водородных связей координационное число и плотность упаковки кристаллов снижаются. Например, координационное число воды в кристаллах льда равно четырем и соответственно плотность льда относительно невысока (меньше плотности жидкой воды).

Атомно-ковалентные кристаллы. В узлах атомно-ковалентных кристаллов располагаются атомы, образующие друг с другом прочные ковалентные

Таблица 4.5. Типы кристаллов и свойства веществ

Характеристика	Кристаллы			
	молекулярные	атомно-ковалентные	ионные	металлические
Частицы в узлах кристалла	Молекулы	Атомы	Ионы	Ионы
Тип связей между частицами	Ван-дер-ваальсовы силы, водородные связи	Ковалентные связи	Ионные связи	Металлические связи
Энергия связей	Невысокая	Высокая	Высокая	От средней до высокой
Температура плавления	Низкая	Высокая	Высокая	От низкой до высокой
Механические свойства	Мягкие вещества	Очень твердые вещества	Твердые и хрупкие вещества	От мягких до очень твердых веществ
Электрическая проводимость	Отсутствует	От нулевой до полупроводниковой проводимости	Практически отсутствует	Электронная проводимость
Примеры веществ	Ar, O ₂ , H ₂ , CO ₂ , H ₂ O	C, Ge, Si, SiO ₂ , SiC	KCl, CaF ₂ , Na ₂ CO ₃	Li, Ca, Zn, Ni

Таблица 4.6. Характеристики некоторых веществ

Вещество	Кристалл	Энергия кристаллической решетки, кДж/моль	Температура плавления, °C	Электрическая проводимость, См · м ⁻¹ (T = 298 K)
CH ₄	Молекулярный	10,0	-182	—
HCl	Молекулярный	21,3	-112	—
H ₂ O	Молекулярный	50,2	0	—
C (алмаз)	Атомно-ковалентный	715	3 500	1 · 10 ⁻¹³
Ge	Атомно-ковалентный	369	938	1—2
NaCl	Ионный	775	801	1 · 10 ⁻¹⁵
Na	Металлический	108,3	98	2,4 · 10 ⁷
Al	Металлический	310	660	3,8 · 10 ⁷
Zn	Металлический	131	420	1,7 · 10 ⁷
Mo	Металлический	651	2 620	1,3 · 10 ⁷

связи. Это обуславливает высокую энергию решетки и соответствующие физические свойства веществ (см. табл. 4.5, 4.6). Из-за направленности ковалентных связей координационные числа и плотность упаковки в атомно-ковалентных кристаллах обычно невелики. Так, в кристалле алмаза атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации и проявляет координационное число 4 (рис. 4.7).

Ионные кристаллы. Структурными единицами ионных кристаллов являются положительно и отрицательно заряженные ионы, между которыми происходит электростатическое взаимодействие, характеризующееся достаточно высокой энергией. Этим объясняются свойства веществ с ионными кристаллами (см. табл. 4.5, 4.6). В связи с ненаправленностью и ненасыщенностью связей и благодаря сферической форме частиц координационные числа ионов могут быть высокими. Так, например, в решетке хлорида натрия NaCl координационные числа ионов Na^+ и Cl^- равны 6 (рис. 4.8). В случае соединений со сложными ионами форма кристаллической решетки искажается.

Металлические кристаллы. Большинство элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева относится к металлам. Металлы характеризуются рядом особых свойств: высокой электрической проводимостью ($10^6 - 10^8 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$; см. табл. 4.6), высокой теплопроводностью (от 0,1 до 4,2 Вт/(К·см)), ковкостью, пластичностью, металлическим блеском и высокой отражательной способностью по отношению к свету. Эти специфические свойства металлов можно объяснить особым типом химической связи, получившей название *металлической*.

На внешней электронной оболочке большинства металлов значительное число вакантных орбиталей и малое число электронов. Поэтому энергетически более выгодно, чтобы электроны не были локализованы, а принадлежали всем атомам вещества. Согласно теории свободных электронов в узлах решетки металла находятся положительно заряженные ионы, которые погружены в электронный «газ», распределенный по всему металлу. Таким образом, валентные электроны металлов не локализованы. Между положительно за-

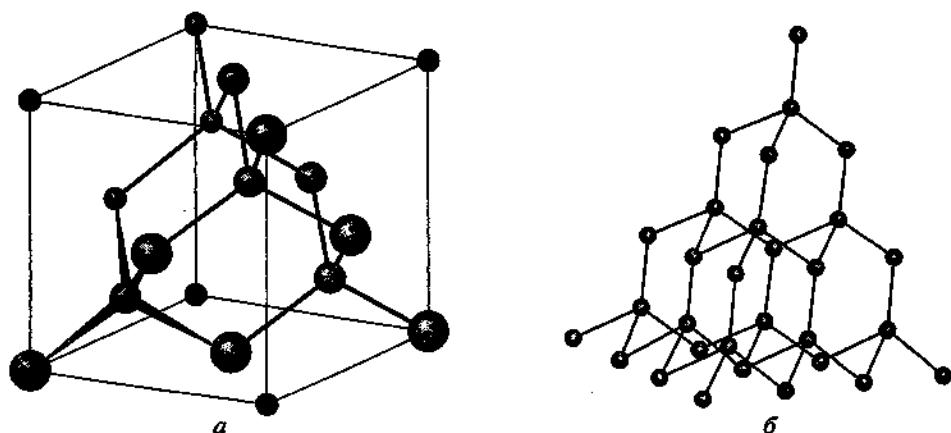


Рис. 4.7. Кристаллическая структура алмаза:

a — кристаллическая решетка; *б* — схема направления химических связей

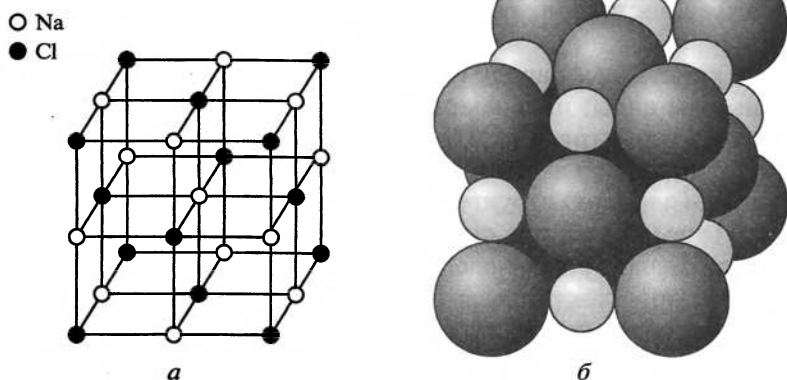


Рис. 4.8. Кристаллическая структура хлорида натрия (а) и упаковка сферических ионов (б)

ряженными ионами металла и нелокализованными электронами существует электростатическое взаимодействие, обеспечивающее устойчивость вещества. Энергия этого взаимодействия является промежуточной между энергиями ковалентных и молекулярных кристаллов. Поэтому элементы с чисто металлической связью (*s*- и *p*-металлы) характеризуются относительно невысокими температурами плавления и невысокой твердостью. Наличие электронов, которые могут свободно перемещаться в объеме кристалла, обеспечивает высокую электрическую проводимость и теплопроводность, а также ковкость и пластичность металлов. Металлический блеск обусловлен отражением световых лучей от электронного газа, который несколько выходит за границу положительно заряженных ионов.

Ненаправленность связей, сферическая форма и одинаковый размер ионов приводят к тому, что металлы кристаллизуются, как правило, в плотноупакованных гексагональных или кубических гранецентрированных структурах (см. рис. 4.6)¹.

Кристаллы с несколькими типами связей. Тот или иной тип химической связи или взаимодействия в чистом виде в кристаллах встречается редко. Обычно между частицами существуют сложные взаимодействия, которые можно описать наложением двух или более типов связей.

В некоторых молекулярных кристаллах (например, H_2O , H_2O_2 , HF) наряду с ван-дер-ваальсовыми силами возникают водородные связи, которые значительно упрочняют кристаллы.

Ионная связь в чистом виде практически не существует, так как между частицами в ионных кристаллах также действует ковалентная связь, поэтому можно лишь говорить о той или иной степени ионности связи, которая возрастает с увеличением разности электроотрицательностей частиц в кристаллах.

В случае *d*- и *f*-металлов наряду с нелокализованной металлической связью могут действовать локализованные ковалентные связи между соседними

¹ Более строгое объяснение механизма образования металлической связи дает метод молекулярных орбиталей (см. § 2.4, 4.5).

атомами, имеющими неспаренные d - и f -электроны. В этих ситуациях возрастает энергия кристаллов, температура плавления и прочность металлов (см. табл. 4.6).

В атомных кристаллах наряду с ковалентной связью могут существовать ван-дер-ваальсовы силы; например, как в случае одной из аллотропных модификаций углерода — графита. При образовании кристаллов графита происходит sp^2 -гибридизация атомных орбиталей углерода (см. гл. 2) с образованием двумерных (плоских) структур, в которых валентные углы между связями равны 120° (рис. 4.9). Длина связи $C-C$ в плоскости равна $0,142$ нм. Четвертый валентный электрон (p -электрон) каждого атома вступает в π -связь с соседними атомами. Электроны π -связей очень подвижны и обеспечивают электронную проводимость. Между плоскими слоями графита возникает слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие, длина связи составляет $0,335$ нм (см. рис. 4.9).

Прочные ковалентные связи обеспечивают графиту высокую температуру плавления и химическую стойкость. Наличие подвижных электронов π -связей определяет электрическую проводимость и теплопроводность графита. Так, электронная проводимость монокристалла в направлении, параллельном плоскости sp^2 -гибридизации, составляет $2,6 \cdot 10^6$ См $\cdot$ м $^{-1}$. Из-за слабых ван-дер-ваальсовых сил (энергия связи 17 кДж/моль) между слоями графит очень мягок, легко расслаивается, что позволяет использовать его как смазку и как наполнитель стержней карандашей. Вследствие большого расстояния и низкой энергии связи между слоями графита могут внедряться атомы других элементов, например фтора или щелочных металлов, ионы или молекулы, например ICl , $FeCl_3$. В результате получают соединения графита, например C_6Li , C_8K , CF_x , C_xICl_y .

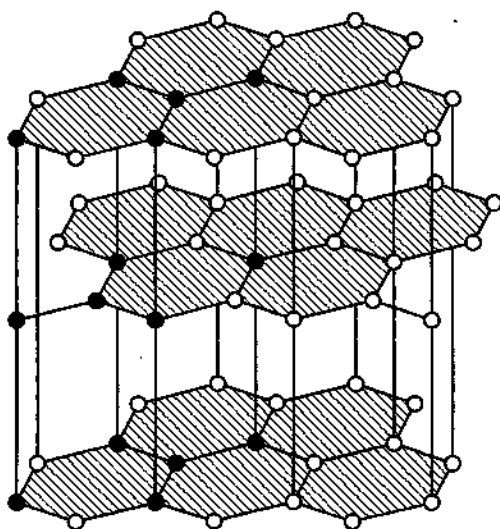
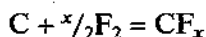


Рис. 4.9. Кристаллическая структура графита

Такие соединения называют *интеркалятами*, или *слоистыми соединениями*. Процесс вхождения молекул, ионов или атомов в решетку называют *интеркалированием*:



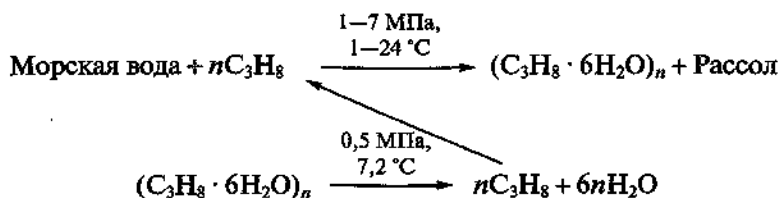
Интеркалирование характерно не только для графита, но и для многих других простых веществ и соединений, например для TiS_2 , V_2O_5 , MnO_2 .

При включении атомов, ионов или молекул в графит изменяются межплоскостные расстояния кристалла графита и его свойства. Например, электрическая проводимость некоторых интеркалятов графита приближается к проводимости металлов. Интеркаляты уже находят применение. Например, интеркаляты фтора и лития используют в качестве электродов новых энергоемких химических источников тока.

Слоистые соединения являются разновидностью особого класса соединений, называемых *клатратами*, или *соединениями включения*, которые образованы включением молекул («гостей») в нанополости кристаллического каркаса, состоящего из частиц другого вида («хозяев»). Кроме слоистых соединений (интеркалятов) к клатратам относят газовые гидраты, клатраты мочевины и др.

В газовых гидратах в полостях кристаллов льда могут находиться молекулы, размеры которых лежат в пределах 0,38—0,92 нм (N_2 , O_2 , C_2H_4 , CO_2 , Cl_2 , Ag , He , H_2S , CH_4 , Br_2 и др.). Например, известны клатраты примерного состава $CH_4 \cdot 6H_2O$, в которых на 46 молекул воды приходится 8 полостей, занятых молекулами метана.

Клатраты существуют в природе. Так, российские ученые (А.А. Трофимук и др.) открыли, что на значительной глубине в земле в районах вечной мерзлоты существуют твердые клатраты метана. Это — источник ценного сырья. С другой стороны, это — пополнение парниковых газов за счет метана при таянии клатратов. Оценки показывают, что запасы углеводородного сырья в газовых гидратах соизмеримы с запасами топлива в литосфере. Клатраты используют для разделения газов, особенно благородных, для опреснения морской воды. При подаче пропана под давлением образуются твердые газовые клатраты, после их отделения и нагревания получают чистую воду и пропан, который снова используют в процессе. Процесс опреснения можно выразить с помощью следующих уравнений:



В то же время образование газовых гидратов доставляет большие неприятности работникам нефтяной и газовой промышленности, поскольку они могут забивать трубопроводы и аппаратуру.

Таким образом, твердые вещества могут находиться в аморфном и кристаллическом состоянии. Носителем свойств твердых тел является фаза. Су-

существует 14 типов кристаллических решеток. Свойства кристаллических систем определяются прежде всего типом химических связей и взаимодействием частиц. В большинстве случаев в кристаллах существует несколько видов связи между частицами. Получены сложные кристаллические вещества — соединения включения (клатраты), в том числе интеркалаты, которые находят все более широкое применение.

- 4.11. Какова природа сил взаимодействия между частицами в кристаллах веществ Хе, НВг, CH_3COOH , Na и NaCl? Расположите их по порядку возрастания энергии кристаллических решеток.
- 4.12. Как объяснить большую разницу в температурах плавления натрия, цинка и молибдена?
- 4.13. Объясните, почему алмаз имеет исключительно высокую твердость, а другая аллотропная разновидность углерода — графит — достаточно мягкое вещество.
- 4.14. Объясните, почему координационное число кремния в кристаллической решетке равно 4, а его соседа в Периодической таблице Д. И Менделеева титана — 12.

§ 4.5. Понятие о зонной теории кристаллов

Химическую связь и свойства кристаллических тел можно объяснить с использованием метода молекулярных орбиталей (см. гл. 2). Согласно этому методу при возникновении химической связи образуются молекулярные орбитали, охватывающие всю молекулу, причем происходит расщепление энергетических состояний на связывающие молекулярные орбитали с низкой энергией и разрыхляющие молекулярные орбитали с более высокой энергией. При взаимодействии большего числа электронов атомов образуется большее число молекулярных орбиталей и уменьшается разность энергий между ними (рис. 4.10). При образовании кристаллов в химические связи вступает огромное число частиц (N) и, следовательно, возникает огромное число молекулярных орбиталей, охватывающих весь кристалл; разность между энергетическими уровнями молекулярных орбиталей чрезвычайно мала. В результате образуются энергетические зоны, состоящие из огромного числа подуровней (см. рис. 4.10). Разность энергий верхней и нижней зон называют *шириной зоны*. Например, если ширина зоны составляет 96,48 кДж, а в кристалле содержится 1 моль частиц, то разность энергий будет иметь порядок



Рис. 4.10. Изменение энергии молекулярных орбиталей при увеличении числа реагирующих атомов

10^{-21} кДж. В соответствии с принципом минимальной энергии заполнение зон электронами происходит в порядке возрастания энергии, а согласно принципу Паули на каждой молекулярной орбитали может быть размещено не более двух электронов, причем с антипараллельными спинами. Соответственно, в s -зоне может быть не более $2N$ электронов, в p -зоне — не более $6N$ электронов, в d -зоне — не более $10N$ электронов.

Зону, полностью заселенную электронами, называют *валентной*. Зону, свободную от электронов и находящуюся по энергии выше валентной зоны, называют *зоной проводимости*. Валентная зона и зона проводимости могут либо перекрываться, либо не перекрываться. Если эти зоны не перекрываются друг с другом, то между ними существует *запрещенная зона* шириной ΔE (рис. 4.11). Ширина запрещенной зоны определяет тип кристалла: металл, полупроводник или диэлектрик. Теория, с помощью которой объясняют свойства кристаллов, получила название *зонной теории*.

Металлы. Для металлов валентные зоны и зоны проводимости перекрываются (см. рис. 4.11). Так, в случае s - и p -металлов перекрываются внешние s - и p -орбитали. Поскольку число электронов на этих орбиталях меньше удвоенного числа молекулярных орбиталей, имеется большое число незанятых молекулярных орбиталей в зоне проводимости. Энергии молекулярных орбиталей в зоне проводимости относительно мало отличаются друг от друга, поэтому электроны при незначительном возбуждении легко переходят с одной орбитали на следующую, что и обеспечивает электрическую проводимость и теплопроводность. При повышении температуры все большее число электронов переходит на вакантные молекулярные орбитали в зоне проводимости, что приводит к уменьшению числа вакантных молекулярных орбиталей и снижению электрической проводимости. В случае d -элементов происходит

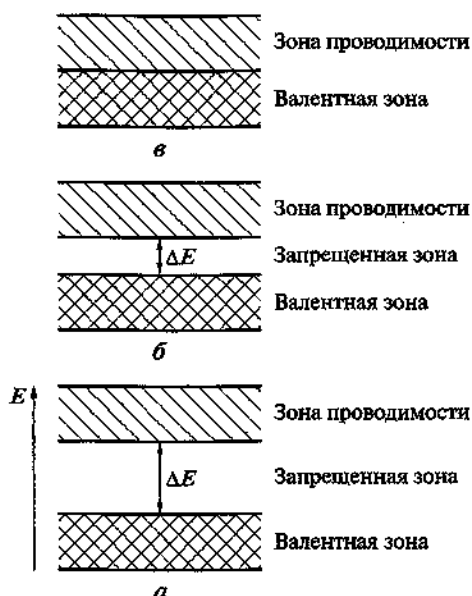


Рис. 4.11. Зонная структура диэлектриков (а), полупроводников (б) и металлов (в)

перекрывание ns -, np - и $(n-1)d$ -зон. Однако d -зона относительно неширокая, поэтому можно считать, что часть d -электронов в металлах локализована, т.е. образуются ковалентные связи между соседними атомами; это обуславливает повышение температуры плавления и механической прочности d -элементов и особенно элементов в середине и в конце периодов (4—10-й групп).

Диэлектрики. У диэлектриков (изоляторов) валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной зоной (см. рис. 4.11, а), ширина которой превышает 400 кДж/моль. Для возбуждения электронов, т.е. для их перехода из валентной зоны в зону проводимости, требуется значительная энергия, при подведении которой кристалл либо расплавится, либо разрушится. К диэлектрикам относятся многие вещества с ионными и молекулярными кристаллами. Ширина запрещенной зоны в ионных бинарных кристаллах возрастает с увеличением разности электроотрицательностей компонентов. Например, если ширина запрещенной зоны кристалла NaI составляет около 580 кДж/моль, то для NaCl — 770 кДж/моль. К диэлектрикам относятся некоторые вещества с ковалентными кристаллами, например алмаз ($\Delta E = 492$ кДж/моль) и кварц ($\Delta E = 502$ кДж/моль).

Полупроводники. При ширине запрещенной зоны менее 400 кДж/моль кристаллические вещества проявляют полупроводниковые свойства. При поглощении энергии электроны валентной зоны возбуждаются и переходят в зону проводимости (рис. 4.12, а). В результате в зоне проводимости появляются подвижные электроны, а в валентной зоне — вакансии или положительно заряженные дырки. Наличие подвижных электронов и дырок обеспечивает собственную проводимость полупроводников. При внешнем электрическом поле появляется движение электронов в одном направлении, а дырок — в противоположном направлении. Собственную проводимость имеют, например, кремний и германий ($\Delta E = 106$ кДж/моль).

Проводимость полупроводников может появиться и в результате введения некоторых примесей в кристаллы с запрещенной зоной. Если в кремний ввести какой-либо элемент 15-й группы, например сурьму, у которой имеется пять валентных электронов, то четыре электрона образуют пары с четырьмя электронами кремния, а один из электронов сурьмы остается свободным и при возбуждении переходит в зону проводимости (рис. 4.12, в), сообщая кристаллу электронную проводимость. Примесь сурьмы в этом случае называют

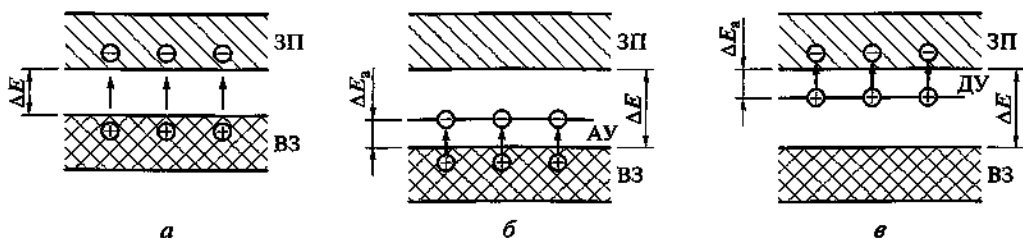


Рис. 4.12. Проводимость полупроводников:

а — собственная; б — примесная акцепторная (p -типа); в — донорная (n -типа); ЗП — зона проводимости; ВЗ — валентная зона; АУ — акцепторный уровень; ДУ — донорный уровень

донорной, а полупроводник — *полупроводником n-типа*. Если к кремнию добавить примесь индия, имеющего три валентных электрона, то в этом случае образуются три связи кремния с индием. Для полного октета (8 электронов) в атоме кремния необходим еще один электрон, который может перейти из валентной зоны кремния при небольшом возбуждении. В этом случае в валентной зоне появится положительно заряженная вакансия (дырка). Появление дырок обеспечивает проводимость полупроводника. Примесь индия является акцепторной, а полупроводник называют *полупроводником p-типа* (рис. 4.12, б).

Следует отметить, что при некоторых внешних условиях, например при сверхвысоком давлении, атомы кристаллов настолько сближаются друг с другом, что валентная зона и зона проводимости перекрываются, и полупроводники и даже элементарные диэлектрики, например водород, могут превратиться в металлы.

Таким образом, зонная теория позволяет объяснить электрические и тепловые свойства металлов, полупроводников и диэлектриков.

- ? 4.15. Объясните с помощью зонной теории свойства кристаллов разного типа: металлов, диэлектриков, полупроводников.
- 4.16. Если ширина запрещенной зоны в полупроводнике составляет 50 кДж/моль, то какую минимальную энергию необходимо подвести, чтобы в зону проводимости перешло 0,1 моля электронов?
- 4.17. Какие примеси, кроме рассмотренных в § 4.5, нужно добавить к кремнию, чтобы превратить его: а) в *n*-полупроводник; б) *p*-полупроводник?

§ 4.6. Реальные кристаллы. Соединения переменного состава

Реальные твердые тела не являются идеальными монокристаллами, формирующими весь объем вещества, а состоят из отдельных монокристаллов, называемых *кристаллитами*, сросшихся друг с другом и имеющих межкуристаллитную границу раздела. Отдельные кристаллиты в свою очередь имеют несовершенства, называемые *дефектами*.

Дефекты в кристаллах. Различают точечные, линейные и плоские дефекты. *Точечные дефекты* (рис. 4.13) — это либо отсутствие иона или атома в узлах решетки (вакансии), либо ионы или атомы, находящиеся между узлами решетки. *Линейные дефекты* (или *дислокации*) — это нарушения идеального расположения групп частиц, которые можно разместить вдоль воображаемой прямой или кривой, например винтовой, линии. *Плоские дефекты* — это смещения положения групп частиц, которые можно расположить на какой-либо плоскости.

Наибольшее влияние на химические и некоторые физические свойства оказывают точечные дефекты, поэтому остановимся на них подробнее. К основным причинам возникновения точечных дефектов относят тепловое движение частиц, наличие в кристаллах примесей и нестехиометрию кристаллов.

Как было отмечено, частицы в кристалле находятся на расстояниях, при которых энергия системы минимальна. Сами частицы в узлах решетки коле-

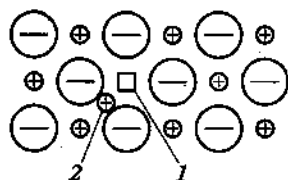


Рис. 4.13. Точечный дефект в ионном кристалле в узле решетки (1) при переходе иона в междуузлие (2)

блются около своего положения равновесия. Как и в газах (см. рис. 4.1) и жидкостях, энергия частиц подчиняется распределению Максвелла — Больцмана. Частицы, обладающие высокими энергиями, могут вырваться из состояния равновесия (узла решетки) и перейти в междуузлие на более высокий энергетический уровень. Таким образом возникают тепловые дефекты, число которых возрастает с увеличением температуры.

Примесные дефекты обусловлены теми или иными примесями, попадающими в твердое тело при его кристаллизации. Такие примеси могут вызывать полупроводниковые свойства некоторых твердых тел с ковалентными кристаллами (см. рис. 4.12). Из-за наличия дефектов некоторые ионные кристаллы обладают *ионной проводимостью*. Твердые вещества, обладающие ионной проводимостью, называют *твердыми электролитами*. В кристаллах оксида ZrO_2 , содержащего небольшое количество (молярная доля 8—15 %) оксида щелочноземельного металла, например CaO , или оксида редкоземельного металла, например Y_2O_3 , имеются ионные вакансии в связи с меньшим числом атомов кислорода на один атом иттрия или кальция в этих оксидах, чем в ZrO_2 . Смешанные оксиды $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1}$ служат электролитами в новых перспективных источниках энергии — топливных элементах (см. гл. 9). Приемлемая ионная проводимость для этих оксидов наступает при температуре 900—1000 °C. В последние годы обнаружены некоторые твердые электролиты, ионная проводимость которых при комнатной температуре на 5—6 порядков выше ионной проводимости классических твердых электролитов и приближается к электрической проводимости растворов электролитов (см. гл. 8). Такие твердые вещества получили название *суперионных проводников*, или *супериоников*. Примером могут служить соединения состава $Cu_4RbCl_3I_2$, $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, AgI , LiI , Li_3N . Некоторые из них нашли применение в новых химических источниках тока (см. гл. 9).

Кристаллы переменного состава. Вследствие образования вакансий химический состав твердого тела изменяется. Например, оксид титана(II) может стабильно существовать при изменении состава от $TiO_{0,65}$ до $TiO_{1,25}$, а сульфид железа(II) — от $Fe_{0,8}S$ до $FeS_{1,1}$, при этом тип кристаллической решетки остается тем же. Такие соединения называют *нестехиометрическими*, или *соединениями переменного состава*. Обычно образование нестехиометрических соединений вызывает изменение степени окисления атомов. Например, при образовании оксида FeO_{1+x} часть атомов $Fe(II)$ окисляется до $Fe(III)$. Из-за появления дефектов может измениться окраска нестехиометрического соединения. Например, при образовании нестехиометрического соединения с избытком металла бесцветные кристаллы BaO , $NaCl$ и KCl превращаются соответственно в голубые, желтые и фиолетовые, а окраска бронзы Na_xWO_3 изменяется от желтой до сине-зеленой через красную и фиолетовую, если x уменьшается от 1 до 0,3. Для обеспечения тех или иных свойств кристаллов

их синтезируют с определенной нестехиометричностью. Этот метод используют, например, для получения фоточувствительных мишеней в цветных телевизорах.

Нестехиометрические соединения являются предметом многих исследований. Это обусловлено тем, что некоторые соединения обладают высокотемпературной сверхпроводимостью. У сверхпроводников при температуре, близкой к абсолютному нулю (T_K), электрическое сопротивление падает практически до нуля. Температура T_K традиционных сверхпроводников, например состава Nb_3Ge , Nb_3AlGe , не превышала 23 К.

В 1986 г. Дж. Беднорц и К. Мюллер открыли, что температура T_K соединения $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$ (δ — нестехиометричность соединения) значительно выше (30—35 К). Соединения с относительно высокими значениями критических температур T_K стали называть *высокотемпературными сверхпроводниками*. Критическая температура некоторых из них не только приближается к температуре жидкого азота (77 К), например у $La_2LuBa_3Cu_6O_{14+\delta}$ — $T_K = 50—65$ К, но и превышает ее; например, для соединения состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ — $T_K = 90$ К, для $Pt_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ — $T_K = 125$ К, для $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$ — $T_K = 135$ К.

Таким образом, в реальных кристаллах имеются дефекты кристаллической решетки, которые обуславливают ионную проводимость твердых растворов, электронную проводимость полупроводников и другие свойства твердых тел. Одной из причин образования нестехиометрических соединений также являются дефекты кристаллических решеток.

- ? 4.18. Возникнут ли вакансии в кристалле, если часть оксида гафния HfO_2 заменить оксидом магния MgO ? Если возникнут, то по каким ионам?
- 4.19. Охарактеризуйте типы дефектов, которые могут возникать в кристаллах. Каким образом наличие дефектов может оказывать влияние на свойства веществ?
- 4.20. Если синтезировано соединение состава $Ba_{1+\delta}O$, то будут ли избыточные ионы Ba^{2+} занимать узлы кристаллической решетки, предназначенные для кислорода? Или часть узлов, предназначенных для кислорода, вакантна?

§ 4.7. Наноматериалы

Наноматериалы — это материалы, которые состоят из матрицы, в объеме или на поверхности которой равномерно распределены ультрадисперсные (наноразмерные) частицы или слои наноразмерной толщины. Наноматериалы также могут содержать наноразмерные полости, каналы или другие структурные составляющие, в которых могут протекать процессы сорбции и десорбции, переноса заряда и массы, химические и электрохимические реакции и другие процессы.

К *нановеществам* относят материалы, наночастицы или структурные составляющие которых имеют молекулярные размеры ($10^{-9}—10^{-7}$ м). Некоторые специалисты расширяют этот интервал до атомного (10^{-10} нм) и надмолекулярного ($15 \cdot 10^{-7}$ м) уровней. К наночастицам малого размера относят кластеры и кластерные соединения (см. § 3.3). Наносистемы являются переходными от микромира (квантового мира) к макромиру.

Системы с наноразмерными структурами известны давно. Примерами таких систем могут служить коллоидные растворы (см. § 8.7).

В последние годы возрос интерес к изучению наноматериалов, разработке способов их получения и использованию. В значительной мере это обусловлено появлением электронных сканирующих и трансмиссионных микроскопов, а также других приборов изучения наномира. Особые свойства наноматериалов определяют перспективность их использования при решении многих технических задач.

К особенностям наночастиц и наноматериалов относятся: высокая доля (от 10 до 100 %) поверхностных атомов; большая удельная площадь поверхности; высокая поверхностная энергия. С уменьшением размера наночастиц до определенного значения электронные зоны разделяются на более узкие зоны и дискретные электронные уровни. Это приводит к изменению химических, физико-химических и физических свойств материалов. Некоторые реакции становятся возможными при снижении размера частиц до наномасштаба. Например, взаимодействие между алюминиевым порошком и нитроароматическими соединениями в присутствии воды происходит лишь в случае, если частицы алюминия имеют наноразмеры. С уменьшением размера наночастиц снижается температура их плавления, изменяются магнитные, оптические и механические свойства.

С увеличением удельной площади поверхности и поверхностной энергии возрастают адсорбционная способность наноматериалов, их химическая и каталитическая активность, склонность к рекристаллизации и агломерации.

Электропроводность наноструктурированных металлов снижается с уменьшением размера нанозерен. Некоторые нанокристаллические вещества, например Cu, Ag, Au, Pd и Ni, при размере зерен менее 10 нм по электропроводности ведут себя как неметаллы, что в значительной мере обусловлено возрастанием доли межкристаллитного вещества, имеющего более высокое электрическое сопротивление по сравнению с сопротивлением наночастиц.

Получение наноматериалов. Наночастицы получают либо уменьшением размеров микро- и макрочастиц, например высокоэнергетическим или химико-механическим измельчением, либо синтезом из атомов или молекул: золь-гель способ, химическое осаждение из паровой фазы и др. В золь-гель способе сначала получают золь (коллоидный раствор; см. § 8.7), например гидролизом солей. Золь полимеризуют в гель, из которого готовят наночастицы или нанопленки, а затем — наноматериалы.

Углеродные нанотрубки, представляющие собой графитовые структуры в форме одинарных или многостенных трубок, получают методом химического парового осаждения, включая осаждение с использованием катализатора, а также способом дугового разряда.

К настоящему времени освоены технологии получения многих наночастиц: углеродных нанотрубок и нановолокон, фуллеренов (см. § 12.4), металлов Al, Cu, Au, Ag и др.), оксидов (SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 и др.), а также сульфидов металлов и других соединений.

Некоторые области применения наноматериалов. Благодаря наноразмерам частиц и, соответственно, огромной удельной площади поверхности, особым физическим и физико-химическим свойствам, возможности получения веществ с новыми качествами, наноматериалы уже находят применение

в различных областях техники, в медицине и сельском хозяйстве. Наноматериалы входят в состав лекарств, сверхпроводящих веществ, композитов, катализаторов, электродов химических источников тока. Их используют при решении экологических проблем, а также задач водородной и электрохимической энергетики. Приведем несколько примеров наноматериалов и их использования в технике.

Кластерные частицы катализаторов на носителях применяют в нейтрализаторах автомобилей и в химической технологии (см. § 7.5), в электродах топливных элементов (см. § 9.6) и электролизеров (см. § 9.5), компонентах ракетного топлива. Интерметаллиды, например $\text{LaNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z$, с нанопорами, обратимо сорбирующие водород, нашли применение для хранения водорода и в качестве электродов энергоемкого никель-металлгидридного аккумулятора (см. § 9.6). Наноструктурированные углеродные материалы с удельной площадью поверхности до $2\,000\text{ м}^2/\text{г}$ используют в электрохимических конденсаторах, емкость которых на несколько порядков выше емкости традиционных конденсаторов. Литий-ионные аккумуляторы с наноструктурированными электродами, характеризующиеся высокой удельной энергией и относительно коротким временем заряда, открыли возможность массового производства экологически безопасных электромобилей (см. § 9.6).

Наноструктурированные керамики и керметы (см. § 11.4) применяют как конструкционные и жаростойкие материалы газовых турбин, режущего инструмента. В перспективе широкое использование наноматериалов приведет к новому качественному скачку в развитии промышленности, сельского хозяйства, медицины и других отраслей.

В 2010 г. Нобелевская премия по физике была присуждена выпускникам Московского физико-технического института А. К. Гейму и К. С. Новоселову за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена, обладающего уникально высокой электро- и теплопроводностью и очень высокой плотностью.

- ?** 4.21. Что означает приставка «нано-»?
- 4.22. Что вы знаете о нанотехнологии, наноматериалах?
- 4.23. Охарактеризуйте способы получения наноматериалов.
- 4.24. Перечислите области применения наноматериалов.

Квантово-механические представления позволяют объяснить взаимодействия между электронами и ядром в атоме, между атомами в молекуле, между атомами, ионами и молекулами в газах, жидкостях и твердых телах. На основе квантово-механической теории получил дальнейшее развитие основополагающий закон химии — Периодический закон Д. И. Менделеева.

Зная квантовые числа, принцип минимума энергии и принцип Паули, правила Хунда и Клечковского, используя понятие «атомная орбиталь» и основываясь на Периодическом законе Д. И. Менделеева, можно составить электронную конфигурацию любого атома и предсказать свойства элемента.

На базе теории химического строения А. М. Бутлерова и квантовой механики развилась теория химической связи. Метод валентных связей дает возможность описать особенности химической связи, структуру и свойства большинства молекул, а также валентность элементов в соединениях. Более широкие возможности для объяснения механизма образования химических связей и построения электронных структур предоставляет метод молекулярных орбиталей. Он, конечно, сложен, особенно для многоатомных молекул, тем не менее широко используется в количественных расчетах с применением компьютеров.

На основе представлений о ван-дер-ваальсовых силах и водородной связи можно описать взаимодействия между молекулами в газах, жидкостях и молекулярных кристаллах и предсказать свойства веществ в этих состояниях. Координационная теория и донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи вместе с элементами теории кристаллического поля объясняют взаимодействие комплексообразователя с лигандами в комплексных соединениях и свойства этих соединений.

Для объяснения характера химических связей и свойств веществ в твердом состоянии используют теорию электростатического взаимодействия (ионные кристаллы), теорию ковалентной химической связи (атомные кристаллы) и теорию свободных электронов (металлические кристаллы). Метод молекулярных орбиталей в виде зонной теории позволяет объяснить электрические и теплофизические свойства кристаллических тел.

Таким образом, Периодический закон Д. И. Менделеева и квантово-механическая теория позволяют объяснить строение и свойства многих веществ, причем для относительно простых веществ можно получить количественные результаты. Для сложных веществ можно дать качественное объяснение.

В настоящее время происходит усложнение теории, в частности более широкое распространение получает метод молекулярных орбиталей, возможно-

сти которого расширяются при использовании компьютерной техники. Дальнейшее развитие квантово-механической теории позволит расширить ее предсказательные способности.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПОНЯТИЯ

Изучив материал первого раздела, вы должны усвоить следующие понятия, теории, закономерности:

1. Квантовые числа и атомные орбитали.
2. Принцип Паули, правило Хунда, правило Клечковского.
3. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева.
4. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.
5. Размеры атомов и ионов.
6. Типы химической связи, их характеристики.
7. Ковалентная связь.
8. Метод валентных связей. Валентность по обменному и донорно-акцепторному механизмам.
9. Гибридизация атомных орбиталей.
10. Структура и полярность молекул. Электрический момент диполя.
11. Метод молекулярных орбиталей. Связывающие и разрыхляющие орбитали. Порядок связи.
12. Ван-дер-ваальсовы силы.
13. Водородные связи.
14. Донорно-акцепторное взаимодействие молекул.
15. Координационная теория Вернера.
16. Комплексы, кластеры, лиганды, комплексообразователи, координационное число, заряд комплекса, природа химических связей в комплексах.
17. Уравнение состояния идеального газа и реального газа.
18. Молекулярно-кинетическая теория газов и жидкостей.
19. Аморфное и кристаллическое состояния твердых тел.
20. Химические связи в твердых телах: ковалентные, ионные и металлические.
21. Кристаллы с несколькими видами связей, клатраты (соединения включения, интеркалаты).
22. Элементы зонной теории кристаллов. Валентная зона, запрещенная зона и зона проводимости.
23. Дефекты в реальных кристаллах. Твердые электролиты. Нестехиометрические соединения.
24. Наноматериалы.

ОСНОВНЫЕ НАВЫКИ

Изучив материал первого раздела, вы должны уметь:

1. Составить электронную конфигурацию любого атома и определить квантовые числа электронов.
2. По электронной конфигурации определить элемент, его место в Периодической таблице Д. И. Менделеева и свойства.
3. Определить валентность элемента в основном и возбужденном состояниях по обменному и донорно-акцепторному механизмам.
4. Определить, полярная или неполярная химическая связь и какова степень ее полярности. Привести примеры полярных и неполярных связей.
5. Объяснить строение молекул с sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей.

6. Определить, полярная или неполярная молекула.
7. Составить энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей. Определить порядок связи в молекуле.
8. Привести примеры веществ, между молекулами которых возникают: а) вандер-ваальсовы силы; б) водородные связи.
9. Определить заряд и координационное число комплексов.
10. Определить вакантные орбитали комплексообразователей и установить неподеленные электронные пары, ответственные за образование ковалентных связей в комплексах.
11. Изобразить пространственное строение комплексов.
12. Изобразить качественно кривую распределения Максвелла — Больцмана.
13. Определить объем газа при известных условиях и массе.
14. Объяснить причину различия температур кипения, вязкости и поверхностного натяжения разных жидкостей.
15. Привести примеры кристаллов с различными видами химической связи.
16. Объяснить свойства тех или иных кристаллических веществ на основе характера химических связей.
17. Объяснить электронные свойства кристаллических веществ на основе зонной теории.
18. Показать влияние дефектов на свойства твердых тел.

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Центральным в химии является учение о превращениях веществ, в том числе об энергетике и кинетике химических реакций. Усвоение этого учения позволит предсказывать возможность и направление химических и физико-химических процессов, рассчитывать энергетические эффекты и энергозатраты, скорость получения и выход продуктов реакции, воздействовать на скорость химических процессов, а также предупреждать нежелательные реакции в тех или иных устройствах, установках и приборах. Учению об энергетике, равновесии и скорости химических процессов посвящены три главы второго раздела.

Глава 5

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Настоящая глава представляет собой введение в химическую термодинамику, которая изучает энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы, направление и пределы их самопроизвольного протекания. Здесь будут рассмотрены основы термохимии, направленность химических реакций и химическое равновесие.

§ 5.1. Энергетические эффекты химических реакций

Общие понятия. При протекании химических реакций изменяется энергетическое состояние системы, в которой идет эта реакция. Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами (давлением p , температурой T , объемом V , концентрацией c и др.), которые были рассмотрены в § 4.1. При изменении параметров меняется и состояние системы. В термодинамике свойства системы рассматривают при ее равновесном состоянии. Термодинамическое состояние системы называют *равновесным* в том случае, если его термодинамические параметры одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно (без затраты работы) во времени и если не происходит перенос вещества и энергии в системе. Термодинамика изучает переходы системы из одного состояния в другое. Однако переходы должны

осуществляться при термодинамическом равновесии с окружающей средой, т. е. очень медленно, а в идеале — бесконечно медленно. При этом могут изменяться все параметры состояния системы либо только некоторые из них.

Если процессы перехода системы происходят при постоянстве каких-либо параметров системы, то эти процессы называют:

- изобарическими ($p = \text{const}$);
- изохорическими ($V = \text{const}$);
- изотермическими ($T = \text{const}$);
- изобарно-изотермическими ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) и т. д.

Термодинамика изучает возможность или невозможность самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов. Скорость и механизм процессов перехода — это области *химической кинетики*.

В последние годы получила развитие *термодинамика неравновесных процессов*, которая изучает также скорости химических реакций. Основопологающий вклад в ее развитие внес И. Р. Пригожин (Бельгия). Рассмотрение этого направления термодинамики выходит за рамки настоящего учебника.

Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния системы, называемых *характеристическими функциями*: внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G и энергия Гельмгольца F . Особенностью характеристических функций является их независимость от способа (пути) достижения данного состояния системы. Их значение определяется состоянием системы, т. е. параметрами системы (давлением, температурой и др.). К особенностям характеристических функций также относится их зависимость от количества вещества или массы вещества, поэтому принято относить их к одному молю вещества.

Таким образом, состояние и свойства системы можно характеризовать ее термодинамическими параметрами и характеристическими функциями.

Внутренняя энергия, теплота и работа. При проведении химической реакции изменяется внутренняя энергия системы. *Внутренняя энергия* U включает в себя все виды энергии системы (энергию движения и взаимодействия молекул, атомов, ядер и других частиц, внутриядерную и другие виды энергии) кроме кинетической энергии движения системы как целого и потенциальной энергии ее положения. Как и любая характеристическая функция, внутренняя энергия зависит от состояния системы. Внутреннюю энергию нельзя измерить. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Можно определить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

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

Значение ΔU положительное ($\Delta U > 0$), если внутренняя энергия системы возрастает.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и теплоты, так как система может обмениваться с внешней средой веществом или энергией в форме теплоты и работы.

Теплота Q представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы или тела. Энергия более нагретого тела в форме теплоты передается менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

Работа W является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой за счет перемещения вещества от одной системы к другой под действием тех или иных сил, например гравитационных.

Теплоту и работу измеряют в джоулях (Дж), килоджоулях (кДж), мегаджоулях (МДж) и т.д. Положительной ($W > 0$) считают работу, совершаемую системой против действия внешних сил, и теплоту ($Q > 0$), подводимую к системе. В отличие от внутренней энергии работа и теплота зависят от способа проведения процесса, т.е. они являются функциями пути.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает *первый закон термодинамики*:

$$Q = \Delta U + W. \quad (5.1)$$

Выражение (5.1) означает, что теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над внешней средой.

Первый закон термодинамики является формой выражения *закона сохранения энергии*, согласно которому: энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую. Его справедливость доказана многовековым опытом человечества.

Таким образом, любая система характеризуется внутренней энергией, мерой измерения которой служат теплота и работа. Приращение внутренней энергии системы в любом процессе равно сумме теплоты, подведенной к системе, и работы, которую совершают внешние силы над системой.

Энтальпия системы и ее изменение. Работу W можно разделить на два слагаемых: работу расширения $p\Delta V$ ($p = \text{const}$) и другие виды работ W' , кроме работы расширения:

$$W = W' + p\Delta V,$$

где p — внешнее давление; $\Delta V = (V_2 - V_1)$ — изменение объема (V_2 — объем продуктов реакции; V_1 — объем исходных веществ).

Уравнение (5.1) при постоянном давлении будет иметь вид

$$Q_p = \Delta U + W' + p\Delta V.$$

Если на систему не действуют никакие другие силы, кроме постоянного давления, т.е. при протекании химического процесса единственным видом работы является работа расширения, то $W' = 0$.

В этом случае уравнение (5.1) примет вид

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (5.2)$$

Подставив $\Delta U = U_2 - U_1$, получим

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (5.3)$$

Характеристическую функцию

$$U + pV = H \quad (5.4)$$

называют *энтальпией системы*. Это — одна из термодинамических функций; она характеризует систему, находящуюся при постоянном давлении. Подставив уравнение (5.4) в (5.3), получим

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (5.5)$$

Как следует из уравнения (5.5), в случае изобарического процесса ($p = \text{const}$) теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии системы. Как и другие характеристические функции, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 молю и выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль).

Таким образом, изменение энергии системы при изобарических процессах характеризуют через энтальпии ΔH этих процессов.

Тепловой эффект химических реакций. Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы кроме работы расширения, называют *тепловым эффектом химической реакции*. При постоянном давлении (изобарических условиях) тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы ΔH (см. уравнение (5.5)).

Если система находится в изохорических условиях ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$), то из уравнения (5.2) следует

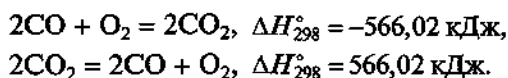
$$Q_V = \Delta U, \quad (5.6)$$

т.е. в этом случае тепловой эффект химической реакции равен изменению внутренней энергии системы.

Поскольку в большинстве случаев химические реакции протекают при постоянном давлении, в дальнейшем, кроме особо оговоренных исключений, будут рассмотрены изобарические условия. Тепловой эффект реакции будем называть также *изменением энтальпии реакции* и обозначать ΔH . Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (табл. 5.1), то тепловой эффект реакции называют *стандартным тепловым эффектом реакции* и обозначают ΔH° .

Условия стандартного состояния справедливы для любой температуры. Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакцию называют *экзотермической*. Реакцию, протекающую с поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называют *эндотермической*.

Согласно *закону Лавуазье — Лапласа* тепловые эффекты химических реакций, протекающих в прямом и обратном направлениях, равны по величине и противоположны по знаку, например:



Тепловой эффект реакции зависит (хотя и относительно мало) от температуры; поэтому в индексе обычно указывают температуру ΔH_T или ΔH_T° , например ΔH_{298} или ΔH_{298}° .

Таблица 5.1. Условия стандартного состояния веществ

Состояние вещества	Стандартное состояние вещества
Простое твердое вещество	Кристаллическое твердое вещество
Простое жидкое вещество	Чистая (индивидуальная) жидкость
Газообразное	Парциальное давление 100 кПа (1 бар) или относительное давление* $\bar{p}=1$
Растворенное	Концентрация 1 моль/л для идеального раствора, активность 1 моль/л для реального раствора (см. гл. 8) или относительная концентрация** $\bar{c}=1$

* В данном случае под относительным давлением $\bar{p}$ понимают отношение давления, выраженного в килопаскалях (кПа), к 100 кПа, т.е. $\bar{p} = p/100 = 0,01p$.

** Относительная концентрация $\bar{c}$ равна отношению концентрации c к концентрации, равной 1 моль/л.

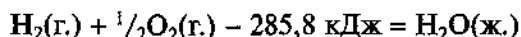
Для большинства реакций изменение теплового эффекта с изменением температуры в пределах температур, имеющих практическое значение, относительно невелико. Например, тепловой эффект реакции окисления графита $C + CO_2 = 2CO$ при увеличении температуры от 500 до 1500 К изменяется на 5 %, а тепловой эффект реакции окисления азота $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO$ при повышении температуры от 298 до 400 К — лишь на 2,2 %. Поэтому в дальнейшем при проведении расчетов значения ΔH будем считать постоянными, равными ΔH_{298} . При более точных расчетах учитывают влияние температуры на изменение энтальпии реакции.

На тепловой эффект также влияет давление. Однако в пределах давлений, используемых на практике, влияние давления на тепловой эффект большинства реакций относительно невелико. Например, при увеличении давления от 10^5 до $5 \cdot 10^7$ Па тепловой эффект реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ изменяется на 5 %. Поэтому в дальнейшем в расчетах влияние давления на энтальпию реакции учитывать не будем. При проведении расчетов будем использовать стандартные значения изменения энтальпии (ΔH°).

Таким образом, тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении равен изменению энтальпии системы. Реакцию называют *экзотермической* при $\Delta H < 0$ и *эндотермической* — при $\Delta H > 0$.

Термохимические уравнения. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, получил название *термохимии*.

Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называют *термохимическими*. Тепловой эффект указывают либо непосредственно в уравнении реакции, например

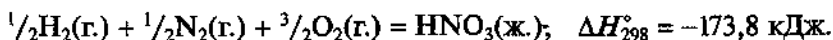
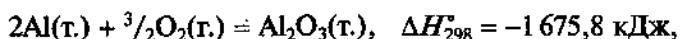


либо после этого уравнения



В настоящее время последняя форма записи используется чаще, поэтому в дальнейшем в учебнике будем использовать именно ее, т.е. будем записывать изменение энтальпии реакции рядом с уравнением процесса.

Для того чтобы тепловой эффект был выражен в килоджоулях на 1 моль одного из исходных веществ или продуктов реакции, в термохимических уравнениях могут быть использованы дробные коэффициенты:



В термохимических уравнениях указывают также агрегатные состояния или модификации исходных веществ и продуктов реакции: (г.) — газовое, (ж.) — жидкое, (т.) — твердое, (к.) — кристаллическое, (р.) — растворенное и др. Если агрегатные состояния веществ для условий реакции очевидны, например O_2 , N_2 , Al_2O_3 и другие при температуре 298 К, то их можно не указывать. С термохимическими уравнениями можно оперировать как с алгебраическими уравнениями.

Таким образом, в термохимии при составлении уравнений химических реакций указывают тепловой эффект этой реакции.

Энтальпия (теплота) образования. Тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, устойчивых при температуре 298 К и давлении 100 кПа, называют *энтальпией (теплотой) образования* этого вещества. Энтальпию образования вещества обозначают $\Delta_{\text{обр}}H$ или $\Delta_f H$.

Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при температуре 298 К и давлении 100 кПа, принимают равной нулю. Нулевое значение энтальпии образования имеет фаза или модификация вещества, наиболее устойчивая при температуре 298 К и давлении 100 кПа; например, газообразный кислород, жидкий бром, белый фосфор, белое олово, ромбическая сера, графит.

Тепловые эффекты реакций образования веществ в стандартном состоянии (см. табл. 5.1) называют *стандартными энтальпиями образования* и обозначают $\Delta_{\text{обр}}H^\circ$ или $\Delta_f H^\circ$. Значения стандартных энтальпий образования определены с той или иной точностью для нескольких тысяч веществ и приведены в справочниках. В прил. 2 даны значения энтальпий образования некоторых веществ, необходимые для последующих расчетов и упражнений.

- ?
- 5.1. Назовите функции состояния системы. От каких факторов они зависят?
 - 5.2. В результате каких процессов внутренняя энергия системы увеличивается? Какой знак будет иметь работа, если $Q = 0$?
 - 5.3. Увеличится ли внутренняя энергия системы, если $Q = 0$ и $W = 0$?
 - 5.4. К системе подведена теплота 200 кДж, система совершила работу против действия внешних сил, равную 150 кДж. На какую величину изменилась внутренняя энергия системы? Какой знак имеет ΔU ?
 - 5.5. Чем отличаются изменение внутренней энергии и энтальпия процесса? Какие параметры отражают это различие?
 - 5.6. При длительном хранении некоторых веществ (например, угля) в пылевидном состоянии происходит их самовозгорание. Каким (эндотермическим или экзотермическим) является процесс самовозгорания?

- 5.7. При растворении нитрата аммония NH_4NO_3 в воде температура системы понизилась на несколько градусов. Каким (эндотермическим или экзотермическим) является этот процесс?
- 5.8. При окислении одного моля оксида серы(IV) SO_2 до оксида серы(VI) SO_3 выделяется 98 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.
- 5.9. Какая из модификаций углерода: алмаз или графит — более устойчива при обычных условиях? Для ответа используйте данные прил. 2.

§ 5.2. Термохимические расчеты

Закон Гесса. В 1841 г. российский ученый Г. И. Гесс открыл закон, получивший его имя:

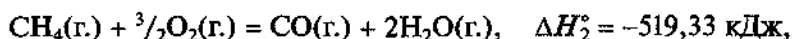
Тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.

Закон Гесса лежит в основе термохимических расчетов, он справедлив только для изобарно-изотермических и изохорно-изотермических процессов.

Продemonстрируем закон Гесса на примере реакции сгорания метана:



Эту реакцию можно осуществить через стадию образования оксида углерода(II):



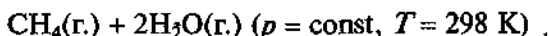
$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = -519,33 + (-283,01) = -802,34 \text{ кДж.}$$

Как видно, тепловой эффект реакции, протекающей двумя разными способами, одинаков.

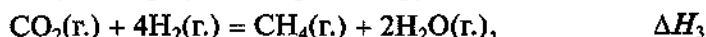
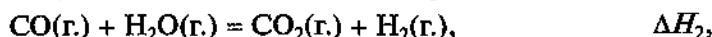
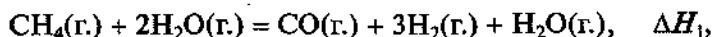
Закон Гесса хорошо иллюстрируется с помощью энтальпийных диаграмм (рис. 5.1).

Поскольку энтальпия зависит от состояния системы, но не зависит от пути процесса, то если при проведении процесса система вернулась в исходное состояние, суммарное изменение энтальпии системы равно нулю ($\Delta H = 0$). Процессы, в которых система в результате последовательных превращений возвращается в исходное состояние, называют *круговыми процессами*, или *циклами*. Метод циклов широко используют в термодинамических расчетах.

Рассмотрим использование метода циклов на примере реакции метана с водяным паром. Система



в результате реакций



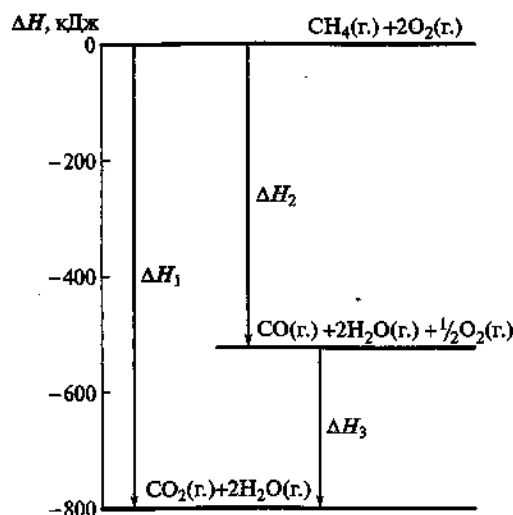


Рис. 5.1. Энтальпийная диаграмма сгорания метана

вернулась в исходное состояние, поэтому

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0.$$

Если известны любые два значения ΔH данного уравнения, можно определить третье. Например, известны значения $\Delta H_2^\circ = -41,2$ кДж/моль, $\Delta H_3^\circ = -164,9$ кДж/моль, тогда $\Delta H_1^\circ = -\Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ = 41,2 + 164,9 = +206,1$ кДж/моль.

Таким образом, закон Гесса показывает, что каким бы путем не протекала реакция, ее тепловой эффект будет одинаков, если при этом не меняются конечное и исходное состояния системы.

Расчеты тепловых эффектов химических реакций. Закон Гесса позволяет рассчитать тепловые эффекты химических реакций. Согласно *следствию из закона Гесса*:

Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических¹ коэффициентов.

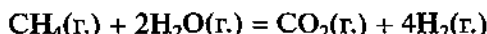
Тепловой эффект реакции

$$bB + dD = lL + mM \quad (5.7)$$

рассчитывают по уравнению

$$\Delta H = l\Delta_f H(L) + m\Delta_f H(M) - b\Delta_f H(B) - d\Delta_f H(D). \quad (5.8)$$

Например, стандартный тепловой эффект реакции (ΔH_{298}°) получения водорода из природного газа



¹ *Стехиометрическими* называют коэффициенты перед формулами соответствующих веществ в уравнениях химических реакций; например, это — коэффициенты 1, 3 и 2 в уравнении $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$.

определяют по уравнению

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г.})) + 4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2(\text{г.})) - \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_4(\text{г.})) - 2\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})).$$

Подставляя значения стандартных энтальпий образования (кДж/моль) из прил. 2, получаем

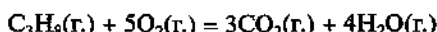
$$\Delta H_{298}^{\circ} = 1 \cdot (-393,51) + 4 \cdot 0 - 1 \cdot (-74,85) - 2 \cdot (-241,82) = +164,98 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, данная реакция является эндотермической.

Можно также рассчитать значение энтальпии образования одного из исходных веществ или продуктов реакции, если известны энтальпии образования остальных реагентов и изменение энтальпии в результате химической реакции. Например, энтальпию образования вещества М в реакции (5.7) можно определить по несколько преобразованному уравнению (5.8):

$$\Delta_f H(\text{M}) = \frac{\Delta H - l\Delta_f H(\text{L}) + b\Delta_f H(\text{B}) + d\Delta_f H(\text{D})}{m} \quad (5.8a)$$

Пример 5.1. Рассчитаем стандартную энтальпию образования пропана C_3H_8 , если изменение стандартной энтальпии реакции его сгорания



равно $\Delta H_{298}^{\circ} = -2043,86 \text{ кДж/моль.}$

Решение. В соответствии с уравнением (5.8) получим

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8(\text{г.})) &= 3\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г.})) + 4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) - \\ &- 5\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_2(\text{г.})) - \Delta H_{298}^{\circ}. \end{aligned}$$

Подставив значение $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ и справочные данные, находим

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8(\text{г.})) = 3 \cdot (-393,51) + 4 \cdot (-241,82) - 5 \cdot 0 - (-2043,86) = -103,95 \text{ кДж/моль.}$$

Как видно, реакция образования пропана относится к экзотермическим процессам.

Таким образом, зная энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ, можно, используя закон Гесса и его следствие, рассчитать тепловой эффект химической реакции.

❖ **Энергия химической связи.** Тепловой эффект химической реакции возникает вследствие разрушения одних и образования других химических связей. Поэтому по известным значениям энергий химических связей можно рассчитать тепловой эффект реакции, и наоборот, по известному тепловому эффекту реакции можно найти энергии связей.

Пример 5.2. Рассчитаем энергию химической связи в двухатомной молекуле H_2 .

Решение. Энергия химической связи $\text{H}-\text{H}$ в молекуле H_2 равна тепловому эффекту процесса диссоциации ($\Delta_{\text{дис}}H$) молекулы H_2 :



Рассчитаем согласно уравнению (5.8) при стандартных условиях с учетом данных прил. 2 тепловой эффект процесса диссоциации молекулы H_2 :

$$\Delta_{\text{дис}} H_{298}^{\circ} = 2\Delta_f H^{\circ}(\text{H}(\text{г.})) - \Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2(\text{г.})) = 2 \cdot 217,94 - 0 = 435,88 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, энергия химической связи $E(\text{H}-\text{H}) = 435,88 \text{ кДж/моль.}$

Пример 5.3. Рассчитаем энергию химической связи в молекуле HBr , образованной разными атомами, если известны энтальпии образования молекулы HBr и энтальпии диссоциации молекул H_2 и Br_2 .

Решение. Предположим, что химическая связь $\text{H}-\text{Br}$ возникает через стадии диссоциации исходных молекул H_2 и Br_2 и стадию образования молекулы HBr :

$$\text{H}_2(\text{г.}) = 2\text{H}(\text{г.}), \quad \Delta_{\text{дис}} H_{298}^{\circ}(\text{H}_2(\text{г.})) = 435,88 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Br}_2(\text{ж.}) = 2\text{Br}(\text{г.}), \quad \Delta_{\text{дис}} H_{298}^{\circ}(\text{Br}_2(\text{ж.})) = 223,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{H}(\text{г.}) + \text{Br}(\text{г.}) = \text{HBr}(\text{г.}), \quad \Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{Br}) = x \text{ кДж/моль}$$

$$\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Br}_2(\text{ж.}) = 2\text{HBr}(\text{г.}) \quad \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HBr}(\text{г.})) = -35,97 \text{ кДж/моль}$$

В соответствии с законом Гесса:

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HBr}(\text{г.})) = \frac{1}{2}\Delta_{\text{дис}} H_{298}^{\circ}(\text{H}_2(\text{г.})) + \frac{1}{2}\Delta_{\text{дис}} H_{298}^{\circ}(\text{Br}_2(\text{ж.})) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{Br}).$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{Br}) &= \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HBr}(\text{г.})) - \frac{1}{2}\Delta_{\text{дис}} H_{298}^{\circ}(\text{H}_2(\text{г.})) - \\ &- \frac{1}{2}\Delta_{\text{дис}} H_{298}^{\circ}(\text{Br}_2(\text{ж.})) = -35,97 - \frac{1}{2} \cdot 435,88 - \frac{1}{2} \cdot 223,6 = -365,71 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Значит, энергия связи $E(\text{H}-\text{Br})$ равна

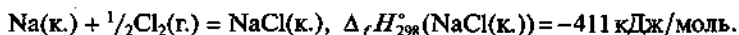
$$E(\text{H}-\text{Br}) = -\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}-\text{Br}) = 365,71 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, энергию химической связи можно рассчитать по известным значениям тепловых эффектов химических реакций.

Энергия ионной кристаллической решетки. Энергия ионной кристаллической решетки равна энергии, необходимой для разрушения ее на ионы и удаления ионов на расстояние, при котором они не притягиваются друг к другу (см. § 4.4). Энергию кристаллической решетки невозможно определить экспериментально, так как при возгонке образуются атомы, а не ионы, но ее можно рассчитать, используя закон Гесса.

Пример 5.4. Рассчитаем энергию кристаллической решетки хлорида натрия.

Решение. Экспериментально определена энергия образования хлорида натрия NaCl из кристаллического натрия и газообразного хлора (путь I):



Этот процесс можно представить в виде нескольких стадий, в результате которых образуются и реагируют ионы Na^+ и Cl^- (путь II).

1. Атомизация (сублимация) кристаллического натрия:

$$\text{Na}(\text{к.}) = \text{Na}(\text{г.}), \quad \Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}(\text{Na}(\text{к.})) = 108,9 \text{ кДж/моль.}$$

2. Ионизация атомов натрия:

$$\text{Na}(\text{г.}) - e = \text{Na}^+(\text{г.}), \quad \Delta_{\text{ион}} H_{298}^{\circ}(\text{Na}(\text{г.})) = 496 \text{ кДж/моль.}$$

3. Диссоциация молекул хлора:

$$\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{г.}) = \text{Cl}(\text{г.}), \quad \Delta_{\text{дис}} H_{298}^{\circ}(\text{Cl}_2(\text{г.})) = 121 \text{ кДж/моль.}$$

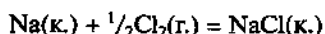
4. Присоединение электронов к атомам хлора (энергия сродства к электрону):



5. Взаимодействие ионов Na^+ и Cl^- :



Суммируя реакции стадий 1 — 5, получаем



т. е. путь II приводит систему в то же состояние, что и путь I.

Как видно, получить кристаллический хлорид натрия можно, осуществляя путь I и путь II. Согласно закону Гесса изменения энтальпий процессов, протекающих по пути I и пути II, одинаковы, так как одинаковы исходные вещества и продукты реакции. Следовательно, можно приравнять эти величины:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NaCl}(\text{к.})) &= \Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}(\text{Na}(\text{к.})) + \Delta_{\text{ион}} H_{298}^{\circ}(\text{Na}(\text{г.})) + \Delta_{\text{дис}} H_{298}^{\circ}(\text{Cl}_2(\text{г.})) + \\ &+ \Delta_{\text{срод}} H_{298}^{\circ}(\text{Cl}(\text{г.})) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{NaCl}(\text{к.})). \end{aligned}$$

Отсюда находим

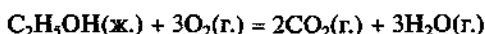
$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NaCl}(\text{к.})) &= \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NaCl}(\text{к.})) - \Delta_{\text{ат}} H_{298}^{\circ}(\text{Na}(\text{к.})) - \Delta_{\text{ион}} H_{298}^{\circ}(\text{Na}(\text{г.})) - \\ &- \Delta_{\text{дис}} H_{298}^{\circ}(\text{Cl}_2(\text{г.})) - \Delta_{\text{срод}} H_{298}^{\circ}(\text{Cl}(\text{г.})) = \\ &= -411 - 108,9 - 496 - 121 + 360 = -776,9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Поскольку энергия кристаллической решетки — это энергия, которую необходимо затратить, чтобы разрушить решетку, в нашем случае нужно взять значение $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NaCl}(\text{к.}))$ с обратным знаком. Значит, энергия кристаллической решетки хлорида натрия составляет +776,9 кДж/моль.

Таким образом, использование закона Гесса позволяет рассчитать энергию ионной кристаллической решетки при известных значениях тепловых эффектов других стадий процесса.

Теплота сгорания топлива. Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав топлива, до высших оксидов называют *теплотой сгорания топлива*. Расчет теплоты сгорания, как и любого теплового эффекта, проводят на основе закона Гесса.

Пример 5.5. Рассчитаем стандартную теплоту сгорания этанола при температуре 298 К ($\Delta_{\text{сгор}} H_{298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж.}))$):



Решение. Расчет проведем по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{сгор}} H_{298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж.})) &= 2\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г.})) + 3\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) - \\ &- \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж.})) - 3\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_2(\text{г.})). \end{aligned}$$

Подставляя значения энтальпий образования из прил. 2, получаем стандартную теплоту сгорания этанола:

$$\Delta_{\text{сгор}} H_{298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж.})) = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-241,8) - (-277,7) - 3 \cdot 0 = -1234,7 \text{ кДж/моль.}$$

В технических расчетах используют *удельную теплоту сгорания топлива* ($Q_{\text{т}}$), которая равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании до высших оксидов 1 кг жидкого или твердого вещества:

$$Q_{\tau} = - \frac{\Delta_{\text{сгор}} H \cdot 1000}{M} \quad (5.9a)$$

или 1 м³ газообразного вещества:

$$Q_{\tau} = - \frac{\Delta_{\text{сгор}} H \cdot 1000}{V_m}, \quad (5.9b)$$

где M — молярная масса вещества; V_m — молярный объем газа при нормальных условиях ($V_m = 22,4$ л/моль).

Если расчет теплоты сгорания ведут применительно к реакции с образованием жидкой воды, то удельную теплоту сгорания называют *высшей*, в случае реакции с образованием газообразной воды — *низшей*. Обычно, если не оговорено особо, имеют в виду высшую теплоту сгорания.

Калориметрия. Во многих случаях расчет теплового эффекта химической реакции невозможен, поэтому его определяют экспериментально в специальных приборах, называемых *калориметрами*. Метод экспериментального определения тепловых эффектов называют *калориметрией*.

Калориметр представляет собой теплоизолированный сосуд, в котором можно проводить ту или иную реакцию. Выделяемая в результате реакции теплота передается либо воде, либо самой реакционной смеси, вызывая повышение температуры. Количество теплоты, выделяемой в ходе реакции, вычисляют по уравнению

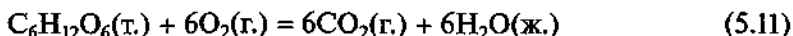
$$Q = (C_k + m\bar{C}_p) \Delta T, \quad (5.10)$$

где C_k — теплоемкость калориметра, Дж/К; $\bar{C}_p$ — удельная теплоемкость реакционной смеси (или воды), Дж/(К·кг); m — масса реакционной смеси (или воды), кг; ΔT — изменение температуры, К.

Удельной теплоемкостью $\bar{C}$ называют количество теплоты, необходимой для повышения температуры вещества массой 1 кг на 1 К; например, для воды $\bar{C} = 4184$ Дж/(К·кг).

❖ **Калорийность пищи.** В организме пища перерабатывается с образованием глюкозы $C_6H_{12}O_6$, жира и других веществ, при окислении которых выделяется теплота.

Например, при окислении 1 моля глюкозы:



выделяется 2816 кДж теплоты.

Удельную теплоту сгорания пищи называют *калорийностью* (или *энергетической ценностью*); ее можно определить в калориметре (табл. 5.2).

Основная часть энергии пищи расходуется на мускульную деятельность, на обмен веществ в организме и для поддержания температуры тела. В среднем в состоянии покоя расход энергии в сутки составляет у мужчин 6000—7000 кДж, у женщин несколько ниже; при выполнении работы средней интенсивности: у мужчин 9000—13000 кДж, у женщин 6700—9000 кДж, при занятии физическим трудом расход энергии выше. Средний расход энергии

Таблица 5.2. Калорийность некоторых видов пищи и ее составляющих

Продукт	Калорийность		Продукт	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г		кДж/г	ккал/г
Зеленый горошек	1,5	0,36	Рис	15,4	3,68
Пиво	1,3—1,8	0,31—0,43	Сахар	16,8	4,0
Апельсины	1,5	0,35	Сыр (Чеддер)	17—20	4,0—4,78
Яблоки	2—2,5	0,48—0,6	Орехи	23—24	5,5—5,74
Молоко	3	0,72	Масло сливочное	30,4	7,26
Картофель	3,7	0,88	Углеводы	16—17	3,8—4,0
Яйца	6,0—6,1	1,43—1,46	Белки	17	4,0
Белый хлеб	10—12	2,39—2,87	Жиры	38	9
Мясо говяжье (сырое)	11,1	2,63			

человека составляет: при сидении — 6 кДж/мин; при стоянии — 10 кДж/мин; при ходьбе — 16 кДж/мин; при беге — 40 кДж/мин. Если поступление энергии с пищей превышает ее расход, то энергия запасается в виде жира.

Рассчитаем, например, сколько граммов сахара необходимо для обеспечения энергией, достаточной, чтобы человек пробежал 5 км со скоростью 15 км/ч. При такой скорости преодолеть дистанцию 5 км можно за 20 мин; для этого потребуется 800 кДж энергии, значит, $800 : 16,8 = 47,6$ г сахара.

Таблица 5.3. Энергетические эффекты некоторых фазовых и полиморфных превращений

Превращение	Температура, К	ΔH_{298}° , кДж/моль
Плавление $H_2O(к.) \rightarrow H_2O(ж.)$	273	6,0
Сублимация $H_2O(к.) \rightarrow H_2O(г.)$	298	50,03
Парообразование $H_2O(ж.) \rightarrow H_2O(г.)$	373	40,9
Парообразование $H_2O(ж.) \rightarrow H_2O(г.)$	298	44,0
$Sb(\text{аморфная}) \rightarrow Sb(\text{кристаллическая})$	298	-10,62
$Sn(\text{серое}) \rightarrow Sn(\text{белое})$	298	-2,1
$C(\text{графит}) \rightarrow C(\text{алмаз})$	298	1,8
$S(\text{моноклинная}) \rightarrow S(\text{ромбическая})$	298	-0,38

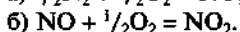
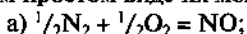
Изменение энтальпии в фазовых и полиморфных превращениях. При протекании химических реакций часто происходят фазовые и полиморфные превращения, сопровождающиеся энергетическими эффектами.

Процессы перехода: твердого тела в жидкость (плавление) и газ (сублимация), жидкости в газ (парообразование), кристаллического состояния в аморфное, менее устойчивой модификации в более устойчивую — являются эндотермическими (табл. 5.3). Обратные процессы: кристаллизация, конденсация, переход аморфного состояния в кристаллическое — протекают экзотермически.

Тепловые эффекты фазовых и полиморфных превращений, как правило, существенно меньше тепловых эффектов химических реакций (см. табл. 5.3, прил. 2).

? 5.10. Приведите два пути окисления серы до оксида серы(VI) SO_3 . Составьте энтальпийную диаграмму процесса.

5.11. Газовые выбросы тепловых электростанций и двигателей внутреннего сгорания содержат оксиды азота. Реакции их образования очень сложные, но в самом простом виде их можно описать уравнениями:

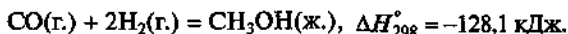


Определите стандартные тепловые эффекты этих реакций при температуре 298 К и укажите, какая из них — эндотермическая, какая — экзотермическая.

5.12. Передачу теплоты, например от атомного реактора, можно обеспечить через химическую реакцию. Для этого теплоту того или иного источника превращают в химическую энергию продуктов эндотермической реакции, например:



Газообразные продукты поступают по трубопроводам к потребителям теплоты, далее реакцию проводят в обратном направлении:



Рассчитайте массу метанола, необходимого для аккумуляирования тепловой энергии реактора мощностью 1 000 МВт (10^9 Дж/с) в течение 10 ч, принимая коэффициент полезного действия преобразования 100 %. Предложите другие химические реакции для этой цели и рассчитайте их тепловые эффекты. Целесообразно ли для этой цели использовать тепловые эффекты фазовых переходов?

5.13. Термитная смесь состоит из порошка алюминия и оксида железа(III). Напишите уравнение реакции между этими веществами и рассчитайте энтальпию этой реакции.

5.14. Рассчитайте энергию химической связи в молекуле фтороводорода HF, принимая $\Delta_{\text{дис}} H_{298}^\circ (\text{F}_2(\text{г.})) = 158 \text{ кДж/моль}$.

5.15. Рассчитайте энергию кристаллической решетки хлорида калия, используя данные прил. 2, значения $\Delta_{\text{дис}} H_{298}^\circ (\text{Cl}_2(\text{г.}))$ и $\Delta_{\text{срод}} H_{298}^\circ (\text{Cl}(\text{г.}))$, приведенные в примере 5.4. Энергия атомизации калия $\Delta_{\text{ат}} H_{298}^\circ (\text{K(к.)}) = 90 \text{ кДж/моль}$ и энергия ионизации калия $\Delta_{\text{ион}} H_{298}^\circ (\text{K(к.)}) = 418 \text{ кДж/моль}$. Напишите все уравнения получения хлорида калия по двум путям.

5.16. При сгорании ацетилена развивается очень высокая температура, что обусловлено высокой теплотой сгорания ацетилена. На этом основана ацетилено-

кислородная сварка черных металлов. Рассчитайте стандартную теплоту и удельную теплоту сгорания ацетилена.

- 5.17. Определите количество выделившейся при реакции теплоты, если в калориметре, содержащем 2 кг воды, температура поднялась на 70 К. (Для упрощения теплоемкостью сосуда калориметра можно пренебречь.)
- 5.18. Рассчитайте время, в течение которого израсходуется энергия, полученная человеком при употреблении 100 г яиц, если все это время он будет сидеть.
- 5.19. Определите, какие из следующих процессов экзотермические: а) переход кристаллического теллура в аморфный; б) переход карбина в графит; в) испарение брома; г) испарение духов с поверхности тела.

§ 5.3. Энтропия и ее изменение при химической реакции

Самопроизвольные процессы. Многие процессы протекают без подвода энергии от внешнего источника. Такие процессы называют *самопроизвольными*. Примерами самопроизвольных процессов могут служить падение камня с высоты, течение воды под уклон, переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому. Человеческий опыт показывает, что перечисленные процессы в обратном направлении не могут протекать самопроизвольно, т. е. самопроизвольно не потечет вода в гору, камень не полетит вверх, а теплота не перейдет от холодного тела к нагретому.

Многие химические реакции также протекают самопроизвольно, например образование ржавчины на металлах, реакция натрия с водой, растворение поваренной соли в воде и пр.

Чтобы понимать химические процессы и управлять ими, необходимо получить ответ на вопрос: каковы движущие силы и критерии самопроизвольных химических процессов.

Одной из движущих сил химической реакции является рассмотренное нами выше уменьшение энтальпии системы, т. е. экзотермический тепловой эффект реакции.

Как показывает опыт, большинство экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) протекает самопроизвольно. Однако условие $\Delta H < 0$ не может быть критерием самопроизвольного течения химических реакций, так как существуют самопроизвольные эндотермические химические реакции ($\Delta H > 0$), например взаимодействие метана с водяным паром при высокой температуре.

Следовательно, кроме уменьшения энтальпии системы (*энтальпийный фактор*) имеется другая движущая сила самопроизвольного процесса. Такой силой является стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотичному движению, а системы — к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. Например, если два сосуда с индивидуальными жидкостями соединить друг с другом через отверстие, то через некоторое время произойдет смешение жидкостей (рис. 5.2), система из более упорядоченного состояния (индивидуальная жидкость) перейдет в менее упорядоченное (смесь жидкостей).

Изменение энтропии в химической реакции. Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, получившая название *энтропия*.

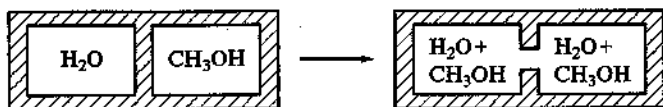


Рис. 5.2. Переход системы из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, т. е. их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Число микросостояний системы называют *термодинамической вероятностью системы* (W). Поскольку число частиц в системе огромно (например, в 1 моле — $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц), термодинамическая вероятность системы принимает огромные значения. Поэтому пользуются логарифмом термодинамической вероятности $\ln W$.

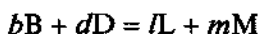
Величину, равную $R \ln W$, называют *энтропией системы* (S), отнесенной к одному моллю вещества. Размерность энтропии, как и универсальной газовой постоянной R , — Дж/(моль · К). Энтропию вещества в стандартном состоянии называют *стандартной энтропией* (S°). В справочниках обычно приводят стандартную энтропию (S°_{298}) при температуре 298,15 К (см. прил. 2).

Для энтропии, в отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение. Это следует из постулата М. Планка (1911 г.), согласно которому при температуре абсолютного нуля энтропия идеального кристалла равна нулю. Этот постулат получил название *третьего закона термодинамики*.

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движения частиц, т. е. растет число их микросостояний и соответственно термодинамическая вероятность и энтропия вещества (рис. 5.3). При плавлении вещества — переходе его из твердого состояния в жидкое — значительно увеличивается неупорядоченность, а значит, и энтропия вещества ($\Delta_{\text{пл}} S$). Особенно резко растет неупорядоченность и, следовательно, энтропия вещества при его кипении — переходе из жидкого в газообразное состояние ($\Delta_{\text{кип}} S$) (см. рис. 5.3). Энтропия увеличивается при превращении вещества из кристаллического в аморфное состояние. Энтропия простых веществ является периодической функцией порядкового номера элемента (см. рис. 11.4). Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекул приводит к увеличению энтропии; например, $S^\circ_{298}(\text{O}) = 161$ Дж/(моль · К), $S^\circ_{298}(\text{O}_2) = 205$ Дж/(моль · К), $S^\circ_{298}(\text{O}_3) = 238,8$ Дж/(моль · К).

Следует обратить внимание на то, что известны абсолютные значения энтропии многих веществ (см. прил. 2).

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции (ΔS) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции



равно

$$\Delta S = lS(L) + mS(M) - bS(B) - dS(D).$$

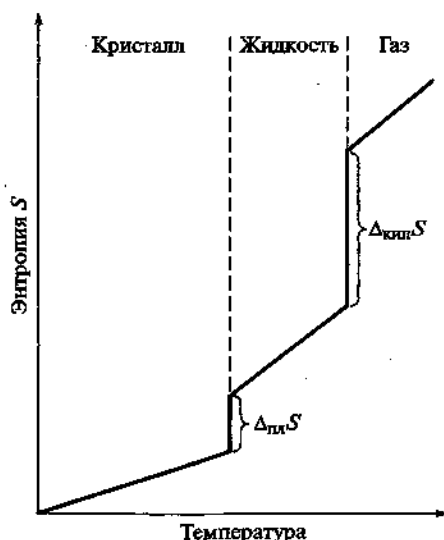
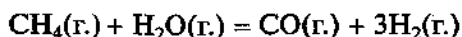


Рис. 5.3. Изменение энтропии вещества с увеличением температуры

Например, изменение энтропии в ходе реакции



при стандартных состояниях реагентов и продуктов процесса и температуре 298 К на 1 моль CH_4 равно

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= S_{298}^\circ(\text{CO}(\text{г.})) + 3S_{298}^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - S_{298}^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) - S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) = \\ &= 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,7 = 214,39 \text{ кДж/}(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Как видно, энтропия системы в результате реакции возросла ($\Delta S > 0$). Изменение энтропии положительное, поскольку в результате процесса возросло число молей газообразных веществ. Вследствие высоких значений энтропии газов последние называют «носителями энтропии». Энтропия вещества в газообразном состоянии существенно выше, чем в жидком и твердом состояниях.

Таким образом, энтропия характеризует число микросостояний, является мерой беспорядка в системе. Увеличение энтропии говорит о переходе системы из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному в результате тех или иных, в том числе химических, процессов. Как отмечалось выше, в справочниках приводят значения стандартной энтропии веществ при температуре 298 К, на основании которых можно рассчитать изменение стандартных энтропий в результате тех или иных реакций.

Второй закон термодинамики для изолированных систем. Второй закон термодинамики имеет несколько формулировок. Для систем, которые не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом (для изолированных систем), *второй закон термодинамики* формулируется следующим образом:

В изолированных системах самопроизвольно протекают только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$).

Второй закон термодинамики имеет статистический характер, т.е. справедлив лишь для систем, состоящих из очень большого числа частиц.

Системы, в которых протекают химические реакции, не бывают изолированными, так как реакции сопровождаются изменением внутренней энергии системы (тепловым эффектом реакции), т.е. система обменивается энергией с окружающей средой. Химические реакции могут протекать самопроизвольно и без возрастания энтропии, но при этом увеличивается энтропия внешней среды. Например, химические реакции в организме любого существа сопровождаются уменьшением энтропии (происходит упорядочение системы). Однако организм получает энергию из окружающей среды (пища, воздух). Получение пищевых продуктов сопровождается возрастанием энтропии окружающей среды, т.е. жизнь каждого существа связана с возрастанием энтропии.

Энтальпийный и энтропийный факторы изобарно-изотермических процессов. Химические реакции обычно сопровождаются изменением как энтропии, так и энтальпии. Из изложенного выше следует, что в химических процессах проявляются две тенденции:

1) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, что сопровождается понижением энергии системы;

2) стремление к разбедению частиц, к беспорядку, характеризующему возрастанием энтропии.

Первая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется *энтальпийным фактором* процесса и количественно выражается изменением энтальпии ΔH (кДж/моль). Вторая тенденция характеризуется *энтропийным фактором* и количественно выражается произведением абсолютной температуры на изменении энтропии процесса $T\Delta S$ (кДж/моль).

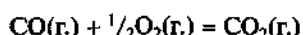
? 5.20. Приведите примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся понижением энтальпии системы (экзотермических процессов).

5.21. Приведите примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся переходом системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

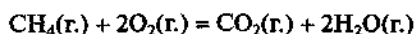
5.22. Какую отличительную особенность энтропии как термодинамической функции вы знаете?

5.23. Какой знак имеет энтропия процессов: а) сублимация льда; б) переход белого олова в серое?

5.24. Определите (без проведения расчета) знак изменения энтропии реакции, протекающей в нейтрализаторах автомобилей (дожигателях оксида углерода(II)):



5.25. Определите изменение стандартной энтропии реакции сгорания метана при температуре 298 К, используя данные прил. 2:



5.26. Рассчитайте энтропийный фактор реакции сгорания метана до водяного пара и диоксида углерода при стандартных состояниях реагентов и температуре 298 К и сравните его с энтальпийным фактором при этих же условиях.

§ 5.4. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и направление химических реакций

Энергия Гиббса — критерий самопроизвольного протекания химических реакций. Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов — стремление к объединению, порядку и стремление к разединению, беспорядку, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного протекания химических реакций. В случае изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая *изменением энергии Гиббса*¹ (ΔG) при протекании процесса, равная

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (5.12)$$

В дальнейшем величину изменения энергии Гиббса в результате химической реакции будем называть просто — *изменение энергии Гиббса реакции*. Уравнение (5.12) можно записать в виде

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (5.13)$$

Как видно, тепловой эффект химической реакции включает два слагаемых. Первое слагаемое (первый член правой части уравнения) ΔG равно максимальной работе $W_p^{\max}$, которую может совершить система при равновесном проведении процесса в изобарно-изотермических условиях. Следовательно, изменение энергии Гиббса реакции² — это часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу:

$$-\Delta G_T = W_p^{\max}. \quad (5.14)$$

Поскольку изменение энергии Гиббса реакции можно превратить в работу, то ее также называют *свободной энергией*.

Второй член правой части уравнения (5.13) (энтропийный фактор) представляет собой часть энергетического эффекта, которую можно превратить в теплоту, рассеивающуюся в окружающую среду. Поэтому энтропийный фактор $T\Delta S$ называют *связанной энергией*.

Изменение энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермических условиях.

Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса (системы) уменьшается:

$$\Delta G_T < 0. \quad (5.15)$$

Уравнение (5.15) является *условием самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении*.

Химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса системы возрастает:

$$\Delta G_T > 0. \quad (5.16)$$

¹ Функция названа в честь американского ученого Дж. У. Гиббса.

² Знак «минус» в левой части уравнения (5.14) означает, что система может совершать работу против внешних сил при уменьшении энергии Гиббса в результате реакции.

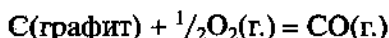
Уравнение (5.16) является *условием невозможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении*. Это уравнение служит термодинамическим условием самопроизвольного протекания обратной реакции.

Наконец, если

$$\Delta G_T = 0, \quad (5.17)$$

то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, т.е. реакция обратима.

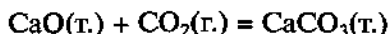
Направление химической реакции зависит от ее характера. Так, условие (5.15) соблюдается при любой температуре для экзотермических ($\Delta H < 0$) реакций, в ходе которых возрастает число молей газообразных веществ и, следовательно, увеличивается энтропия ($\Delta S > 0$). Для таких реакций обе движущие силы (ΔH и $T\Delta S$) направлены в сторону протекания прямой реакции и при любых температурах выполняется условие: $\Delta G < 0$. Такие реакции самопроизвольно могут идти только в прямом направлении, т.е. являются необратимыми. В качестве примера приведем реакцию



Эта реакция экзотермическая ($\Delta H = -110,5$ кДж/моль), в результате ее протекания возрастает число молей газообразных веществ (изменение энтропии $\Delta S = 89,38$ Дж/(моль · К)), т.е. при любых температурах $\Delta G < 0$.

Наоборот, эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$), в результате которой уменьшается число молей газообразных веществ ($\Delta S < 0$), не может протекать самопроизвольно в прямом направлении ни при какой температуре, поскольку всегда $\Delta G > 0$.

Возможность протекания многих реакций зависит от температуры, так как температура влияет на знак изменения энергии Гиббса этих реакций. Если в результате экзотермической реакции ($\Delta H < 0$) уменьшается число молей газообразных веществ и, соответственно, энтропия системы ($\Delta S < 0$), то при невысокой температуре $|\Delta H| > |T\Delta S|$, поэтому реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении ($\Delta G < 0$). При высоких температурах $|\Delta H| < |T\Delta S|$, поэтому прямая реакция самопроизвольно протекать не может ($\Delta G > 0$), а обратная реакция возможна. Примером такой реакции может быть



$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CaCO}_3(\text{т.})) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CaO}(\text{т.})) - \\ &- \Delta_f H_{298}^\circ \text{CO}_2(\text{г.})) = -178,1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Можно, не проводя расчеты, предсказать, что изменение энтропии этой реакции имеет отрицательное значение, так как число молей газообразных веществ в результате реакции уменьшается. Расчет для стандартного состояния подтверждает это предположение:

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{298}^\circ(\text{CaCO}_3(\text{т.})) - S_{298}^\circ(\text{CaO}(\text{т.})) - S_{298}^\circ(\text{CO}_2(\text{г.})) = -160,6 \text{ Дж/(моль · К).}$$

Следовательно:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \Delta S_{298}^{\circ} = -130,24 \text{ кДж/моль.}$$

Поэтому для стандартного состояния ($p_{\text{CO}_2} = 100 \text{ кПа}$) и при температуре 298 К данная реакция возможна. Поскольку $\Delta S < 0$, при высоких температурах, когда $|\Delta H| < |T\Delta S|$, изменение энергии Гиббса реакции станет положительным, и реакция в прямом направлении протекать не будет.

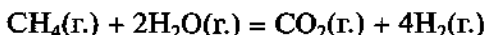
Для определения температуры, выше которой происходит изменение знака ΔG , можно воспользоваться условием:

$$T_p = \Delta H / \Delta S, \quad (5.18)$$

где T_p — температура, при которой устанавливается равновесие, т.е. с равной вероятностью возможно протекание прямой и обратной реакций.

Если принять, что величины ΔS и ΔH мало изменяются с повышением температуры, то по уравнению (5.18) можно определить значение T_p , выше которого изменяется знак энергии Гиббса. Для приведенной выше реакции при стандартных состояниях веществ: $T_p = 178,1 \cdot 10^3 : 160,6 = 1109 \text{ К}$.

Если в результате эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) увеличивается число молей газообразных веществ и, соответственно, энтропия системы ($\Delta S > 0$), то при невысоких температурах, когда $|\Delta H| > |T\Delta S|$, самопроизвольно прямая реакция идти не может ($\Delta G > 0$), а при высоких температурах ($T > T_p = \Delta H / \Delta S$), когда $|\Delta H| < |T\Delta S|$, прямая реакция может протекать самопроизвольно ($\Delta G < 0$). Примером такой реакции может быть получение водорода путем взаимодействия метана и водяного пара:



Тепловой эффект реакции при температуре 298 К и стандартном состоянии продуктов реакции и исходных веществ $\Delta H_{298}^{\circ} = 164,98 \text{ кДж/моль}$. Изменение энтропии реакции при этих же условиях равно

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{г.})) + 4S_{298}^{\circ}(\text{H}_2(\text{г.})) - S_{298}^{\circ}(\text{CH}_4(\text{г.})) - \\ &\quad - 2S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) = 172,41 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Как и следовало ожидать, изменение энтропии реакции больше нуля. Изменение энергии Гиббса реакции при данных условиях равно

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \Delta S_{298}^{\circ} = +110,3 \text{ кДж/моль.}$$

Как видно, при температуре 298 К и стандартном состоянии реагентов реакция в прямом направлении самопроизвольно протекать не может. Поскольку $\Delta S > 0$, то с увеличением температуры возрастает энтропийный фактор $T\Delta S$. При $T_p = \Delta H / \Delta S$ установится равновесие; при $T > T_p = \Delta H / \Delta S$ выполняется условие $\Delta G < 0$.

Если пренебречь изменением ΔS° и ΔH° с увеличением температуры, то можно определить значение T_p для стандартного состояния реагентов:

$$T_p = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ} = 962 \text{ К.}$$

Таблица 5.4. Влияние температуры на направление химических реакций

ΔH	ΔS	ΔG	Направление реакции	Пример реакции
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Прямая реакция может протекать самопроизвольно при любых температурах	$C(\text{графит}) + \frac{1}{2}O_2 = CO$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Прямая реакция не может протекать самопроизвольно ни при каких температурах	$CO = C(\text{графит}) + \frac{1}{2}O_2$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_p$ $\Delta G > 0$ при $T > T_p$	Самопроизвольно может протекать прямая реакция при низких температурах и обратная реакция при высоких температурах	$CaO + CO_2 = CaCO_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_p$ $\Delta G < 0$ при $T > T_p$	Самопроизвольно может протекать прямая реакция при высоких температурах и обратная реакция при низких температурах	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$

Следовательно, при $T > 962 \text{ K}$ и стандартном состоянии реагентов реакция водяного пара и метана с образованием CO_2 и H_2 может протекать самопроизвольно. Рассмотренные четыре типа процессов приведены в табл. 5.4.

Таким образом, критерием самопроизвольного течения реакции является изменение энергии Гиббса этой реакции, которая суммирует энтальпийный и энтропийный факторы. Изменение энергии Гиббса реакции может быть обратимо превращено в работу. Условием самопроизвольного течения реакции является снижение энергии Гиббса системы: $\Delta G < 0$.

Изменение энергии Гиббса зависит от характера реакции (значений ΔH и ΔS), а для многих реакций и от температуры. Зная значения ΔH и ΔS , можно рассчитать ΔG и, следовательно, предсказать возможность или невозможность самопроизвольного течения реакции, а также влияние температуры на направление процесса.

Изменение энергии Гельмгольца химических реакций. Максимальная работа $W_{V^{\max}}$, которую может совершить система при равновесном проведении процесса в изохорно-изотермических условиях, равна изменению энергии Гельмгольца системы ΔF :

$$W_{V^{\max}} = -\Delta F_T.$$

Изменение энергии Гельмгольца реакции ΔF равно

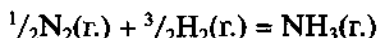
$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Изменение энергии Гельмгольца характеризует направление и предел самопроизвольного протекания химической реакции при изохорно-изотермических условиях, которое возможно при соблюдении условия

$$\Delta F < 0.$$

Соотношение между термодинамическими функциями состояния системы представлено на рис. 5.4.

Энергия Гиббса образования вещества. Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ, устойчивых при температуре 298 К и давлении 100 кПа, называют *энергией Гиббса образования вещества* ($\Delta_f G$). Например, энергия Гиббса образования аммиака $\Delta_f G(\text{NH}_3(\text{г.}))$ равна изменению энергии Гиббса реакции

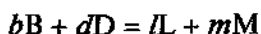


Энергию Гиббса образования простых веществ, в данном случае азота N_2 и водорода H_2 , принимают равной нулю $\Delta_f G(\text{N}_2(\text{г.})) = \Delta_f G(\text{H}_2(\text{г.})) = 0$. Если сложное вещество и исходные простые вещества находятся в стандартных состояниях (см. табл. 5.1), то энергию Гиббса образования называют *стандартной энергией Гиббса образования вещества* ($\Delta_f G^\circ$).

В справочниках обычно приводят значения стандартных энергий Гиббса образования веществ при температуре 298 К. Значения $\Delta_f G_{298}^\circ$ для некоторых веществ приведены в прил. 2.

Изменение энергии Гиббса химических реакций. Как и любая термодинамическая функция, энергия Гиббса является функцией состояния, т.е. ее значение не зависит от пути протекания процесса, а лишь от исходного и конечного состояний системы. Поэтому изменение энергии Гиббса химической реакции ΔG можно рассчитать как сумму энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

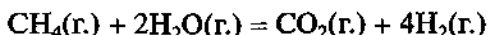
Изменение энергии Гиббса химической реакции



рассчитывают по формуле

$$\Delta G = l\Delta_f G(\text{L}) + m\Delta_f G(\text{M}) - b\Delta_f G(\text{B}) - d\Delta_f G(\text{D}). \quad (5.19)$$

Например, изменение энергии Гиббса при получении водорода реакцией метана с водяным паром:



рассчитывают по уравнению

$$\Delta G = \Delta_f G(\text{CO}_2(\text{г.})) + 4\Delta_f G(\text{H}_2(\text{г.})) - \Delta_f G(\text{CH}_4(\text{г.})) - 2\Delta_f G(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})).$$

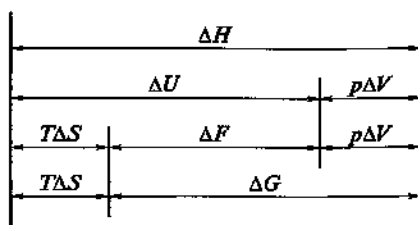
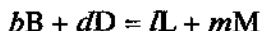


Рис. 5.4. Соотношение термодинамических функций

Полученное значение ΔG является критерием самопроизвольного протекания реакции ($\Delta G < 0$). Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то изменение энергии Гиббса называют *изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции* ΔG° ; эта величина является критерием самопроизвольного протекания реакции при стандартных состояниях исходных веществ и продуктов реакции.

Связь между ΔG и ΔG° выражается уравнением, получившим название *изотермы Вант-Гоффа* (в честь голландского физикохимика), которое для реакции



имеет вид

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\bar{p}_L^l \bar{p}_M^m}{\bar{p}_B^b \bar{p}_D^d} \quad (5.20)$$

либо

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\bar{c}_L^l \bar{c}_M^m}{\bar{c}_B^b \bar{c}_D^d}, \quad (5.21)$$

где $\bar{p}_L$, $\bar{p}_M$, $\bar{p}_B$, $\bar{p}_D$ — относительные парциальные давления соответствующих веществ; $\bar{c}_L$, $\bar{c}_M$, $\bar{c}_B$, $\bar{c}_D$ — относительные концентрации¹ соответствующих растворенных веществ.

Если $\bar{p}_L = \bar{p}_M = \bar{p}_B = \bar{p}_D = 1$ или $\bar{c}_L = \bar{c}_M = \bar{c}_B = \bar{c}_D = 1$, то $\Delta G = \Delta G^\circ$.

В уравнения (5.20), (5.21) входят безразмерные относительные парциальные давления $\bar{p}$ и относительные концентрации $\bar{c}$, т.е. отнесенные к давлениям и концентрациям веществ в стандартных состояниях (см. табл. 5.1).

Учитывая, что $R = 8,31$ Дж/(моль · К) и $\ln = 2,3 \lg$, при температуре 298 К получаем

$$\Delta G_{298} = \Delta G_{298}^\circ + 5,71 \lg \frac{\bar{p}_L^l \bar{p}_M^m}{\bar{p}_B^b \bar{p}_D^d}. \quad (5.20a)$$

Таким образом, изменение энергии Гиббса химической реакции можно определить, зная энергии Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ и их парциальные давления или концентрации.

- ?** 5.27. Можно ли предсказать влияние температуры на направление химической реакции, если известно изменение ее энтальпии? Ответ подтвердите на примере какой-либо реакции.
- 5.28. Возможно ли самопроизвольное окисление азота по уравнению: $1/2 N_2 + O_2 = NO_2$ при стандартных состояниях веществ N_2 , O_2 и NO_2 при температуре 298 К и других температурах? Ответ подтвердите расчетом.
- 5.29. В § 5.2 (см. задание 5.12) описан метод передачи теплоты на расстояние в форме химической энергии путем использования реакции $CH_3OH(ж.) = CO(г.) + 2H_2(г.)$. Укажите области температур, при которых эта реакция может самопроизвольно проходить в прямом направлении, принимая, что реагенты на-

¹ В уравнение (5.21) для концентрированных растворов вместо относительных концентраций входят относительные активности $\bar{a}$ (см. гл. 8).

ходятся в стандартных состояниях и значения ΔH° и ΔS° реакции не зависят от температуры.

- 5.30. Приведите уравнения реакций, по которым можно определить энергии Гиббса образования веществ CO_2 , CaSO_4 и HNO_3 .
- 5.31. В чем разница между изменением энергии Гиббса и изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции?
- 5.32. При сгорании топлива, содержащего серу, образуется диоксид серы. Возможно ли самопроизвольное окисление диоксида серы до триоксида серы при стандартных состояниях SO_2 , O_2 и SO_3 при температуре 298 К? Ответ подтвердите расчетом.
- 5.33. Рассчитайте изменение энергии Гиббса химической реакции синтеза аммиака $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$ при температуре 298 К и относительных парциальных давлениях $\bar{p}_{\text{H}_2} = 100$, $\bar{p}_{\text{N}_2} = 100$ и $\bar{p}_{\text{NH}_3} = 0,1$.

§ 5.5. Химическое равновесие

Условие химического равновесия. Как показано в § 5.4, при некоторой температуре энтальпийный и энтропийный факторы уравниваются, две противоположные тенденции уравнивают друг друга, т. е. $\Delta H = T\Delta S$. В этом случае соблюдается уравнение (5.17): $G_T = 0$, которое является *термодинамическим условием химического равновесия*.

Химическое равновесие имеет динамический характер. Скорость реакции (число частиц, образующихся в единицу времени в единице объема) в прямом направлении равна скорости реакции в обратном направлении. В условиях химического равновесия концентрации (или парциальные давления в случае газов) исходных веществ и продуктов реакции не изменяются во времени и называются *равновесными концентрациями* (или *равновесными парциальными давлениями*) веществ. В дальнейшем равновесные концентрации будем обозначать формулой вещества в квадратных скобках. Например, равновесные концентрации водорода и аммиака будем обозначать $[\text{H}_2]$ и $[\text{NH}_3]$. Равновесное парциальное давление будем обозначать индексом «р», например $p_{\text{H}_2, \text{p}}$ и $p_{\text{NH}_3, \text{p}}$.

Таким образом, термодинамическим условием химического равновесия является равенство изменения энергии Гиббса химической реакции нулю, т. е. $\Delta G = 0$.

Константа химического равновесия. Из уравнений (5.17), (5.20), (5.21) следует, что при равновесии химической реакции

$$b\text{B} + d\text{D} = \text{L} + m\text{M}$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{\bar{p}_{\text{L}, \text{p}}^l \bar{p}_{\text{M}, \text{p}}^m}{\bar{p}_{\text{B}, \text{p}}^b \bar{p}_{\text{D}, \text{p}}^d}, \quad (5.22)$$

или

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{[\text{L}]^l [\text{M}]^m}{[\text{B}]^b [\text{D}]^d}, \quad (5.23)$$

где $\bar{p}_{L,p}$, $\bar{p}_{M,p}$, $\bar{p}_{B,p}$, $\bar{p}_{D,p}$ — равновесные относительные ($\bar{p} = p/p_{\text{ст}}$)¹ парциальные давления соответствующих веществ; $[\bar{L}]$, $[\bar{M}]$, $[\bar{B}]$, $[\bar{D}]$ — равновесные относительные (безразмерные) концентрации соответствующих веществ; l , m , b , d — показатели степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Отношения

$$\frac{\bar{p}_{L,p}^l \bar{p}_{M,p}^m}{\bar{p}_{B,p}^b \bar{p}_{D,p}^d} \text{ и } \frac{[\bar{L}]^l [\bar{M}]^m}{[\bar{B}]^b [\bar{D}]^d}$$

получили названия *констант химического равновесия* соответственно K_p и K_c :

$$K_p = \frac{\bar{p}_{L,p}^l \bar{p}_{M,p}^m}{\bar{p}_{B,p}^b \bar{p}_{D,p}^d}, \quad (5.24)$$

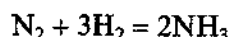
$$K_c = \frac{[\bar{L}]^l [\bar{M}]^m}{[\bar{B}]^b [\bar{D}]^d}. \quad (5.25)$$

Уравнения (5.24), (5.25) являются вариантами математического выражения закона действующих масс, открытого норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге (1867 г.).

Закон действующих масс может быть сформулирован в следующем виде:

Отношение произведения равновесных относительных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных относительных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре является величиной постоянной.

Например, для реакции синтеза аммиака



закон действующих масс имеет вид

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

или

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{NH}_3,p}^2}{\bar{p}_{\text{N}_2,p} \bar{p}_{\text{H}_2,p}^3}.$$

Если все реагенты газообразные и их поведение подчиняется законам идеальных газов, то связь между константами равновесия K_p и K_c можно выразить уравнением

¹ Если давление выражено в килопаскалях, то $\bar{p} = p/100 = 0,01p$ (см. табл. 5.1).

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu}, \quad (5.26)$$

где $\Delta\nu$ — изменение числа молей газов в результате реакции: $\Delta\nu = (l + m) - (b + d)$. Например, для реакции синтеза аммиака $\Delta\nu = 2 - 1 - 3 = -2$ и $K_p = -K_c(RT)^{-2}$.

Подставляя константу равновесия в уравнения (5.22) и (5.23), получаем

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p = -2,3 RT \lg K_p, \quad (5.27)$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_c = -2,3 RT \lg K_c. \quad (5.28)$$

При температуре 298 К имеем $\Delta G_{298}^\circ = -5,71 \lg K_{p,298} = -2,48 \ln K_{p,298}$. Уравнение (5.27) можно записать в виде

$$K_p = \exp[-\Delta G^\circ/(RT)]. \quad (5.29)$$

Рассчитав величину ΔG° , можно определить константу химического равновесия. Константа химического равновесия не зависит от концентраций и парциальных давлений реагирующих веществ.

Таким образом, константа химического равновесия может быть рассчитана, если известно изменение стандартной энергии Гиббса реакции. Используя закон действующих масс, можно рассчитать равновесные концентрации или парциальные давления реагирующих веществ. Наоборот, по известным равновесным концентрациям реагирующих веществ можно определить константу равновесия и изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции.

Влияние температуры на константу равновесия. Как следует из уравнения (5.29), константа равновесия зависит от температуры. С учетом (5.12) уравнение принимает вид

$$\ln K_p = -\Delta H^\circ/(RT) + \Delta S^\circ/R \quad (5.30)$$

или

$$K_p = \exp[-\Delta H^\circ/(RT)] \exp(\Delta S^\circ/R). \quad (5.31)$$

Если принять величины ΔH° и ΔS° независимыми от температуры, то производная логарифма константы равновесия по температуре будет равна

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (5.32)$$

Как следует из изобары равновесия (5.32), константа равновесия экзотермической реакции уменьшается, а эндотермической реакции возрастает с повышением температуры. С увеличением абсолютного значения теплового эффекта реакции и уменьшением температуры чувствительность константы равновесия реакции к изменению температуры повышается.

Расчет равновесных концентраций реагирующих веществ. Равновесные концентрации при известных начальных концентрациях можно рассчитать, используя закон действующих масс.

Пример 5.6. Рассчитаем равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции



если исходные концентрации равны c_A , c_B , c_D .

Решение. Алгоритм расчета включает ряд этапов.

1. Константа равновесия реакции

$$K_c = \frac{[\bar{D}]^d}{[\bar{A}]^a [\bar{B}]^b}$$

может быть определена по уравнениям

$$K_p = \exp[-\Delta G^\circ / (RT)],$$

$$\Delta G^\circ = d\Delta_f G^\circ(D) - a\Delta_f G^\circ(A) - b\Delta_f G^\circ(B),$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{d-a-b}}.$$

2. Принимаем, что в ходе реакции до состояния равновесия относительная концентрация какого-либо вещества, например D, изменилась на x .

3. Определим изменение концентраций других веществ. В соответствии с уравнением реакции на получение d молей вещества D расходуется a молей вещества A и b молей вещества B. Соответственно на получение x молей вещества D расходуется ax/d вещества A и bx/d вещества B.

4. Определим относительные равновесные концентрации веществ:

$$\begin{aligned} [\bar{D}] &= \bar{c}_D + x, \\ [\bar{A}] &= \bar{c}_A - ax/d, \\ [\bar{B}] &= \bar{c}_B - bx/d. \end{aligned}$$

5. Подставим полученные выражения в уравнение закона действующих масс:

$$K_c = \frac{(\bar{c}_D + x)^d}{(\bar{c}_A - ax/d)^a (\bar{c}_B - bx/d)^b}.$$

Решая данное уравнение, найдем значение x , затем равновесные относительные концентрации веществ $[\bar{A}]$, $[\bar{B}]$, $[\bar{D}]$.

Пример 5.7. Вычислим равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции $\text{CO}(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.})$ при температуре 1023 К, если $K_c = 1$, а исходные концентрации $c_{\text{CO}} = 3$ моль/л, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ моль/л.

Решение. Исходные концентрации продуктов реакции не указаны, поэтому считаем, что они равны нулю: $c_{\text{CO}_2} = 0$, $c_{\text{H}_2} = 0$.

1. Константа равновесия реакции (при $K_c = 1$ и $T = 1023$ К):

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

2. Принимаем, что концентрация вещества CO_2 в ходе реакции увеличилась на x молей; тогда $[\text{CO}_2] = 0 + x = x$. Согласно уравнению реакции на столько же увеличилась концентрация водорода $[\text{H}_2] = 0 + x = x$ и уменьшились концентрации исходных веществ, т.е. $[\text{CO}] = 3 - x$, $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x$.

3. Подставим равновесные концентрации в уравнение закона действующих масс:

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(3-x)(3-x)} = 1.$$

Отсюда

$$9 - 6\bar{x} + \bar{x}^2 = \bar{x}^2, \quad \bar{x} = 1,5.$$

Тогда $[\overline{\text{CO}}] = 1,5$, $[\overline{\text{H}_2}] = 1,5$, $[\overline{\text{H}_2\text{O}}] = 3 - \bar{x} = 1,5$, $[\overline{\text{CO}}] = 3 - \bar{x} = 1,5$.

Если бы константа равновесия была неизвестна, то ее можно было вычислить из термодинамических данных реакции, по уравнениям

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta\nu}, \quad K_p = \exp[-\Delta G^\circ/(RT)].$$

Можно решить и обратную задачу, т. е. по известным равновесным концентрациям определить константу равновесия, а затем — начальные концентрации исходных веществ, если известны начальные концентрации продуктов реакции.

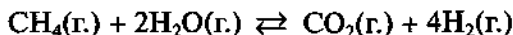
Таким образом, на основе закона действующих масс можно рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ, если известны их исходные концентрации, а также решить обратную задачу.

Принцип Ле Шателье. При внешнем воздействии на систему происходит смещение химического равновесия, т. е. изменение равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции. Если в результате внешнего воздействия увеличиваются равновесные концентрации продуктов реакции, то говорят о смещении равновесия вправо. Если вследствие внешнего воздействия увеличиваются равновесные концентрации исходных веществ, то говорят о смещении равновесия влево.

Характер смещения равновесия под влиянием внешних воздействий можно прогнозировать, применяя *принцип Ле Шателье*, названный в честь французского ученого:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывают внешнее воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, которое ослабляет внешнее воздействие.

Принцип Ле Шателье следует из закона действующих масс. Если система находится при постоянной температуре, то константа равновесия при внешних воздействиях остается постоянной. Поэтому любое изменение равновесных концентраций (парциальных давлений) одного или нескольких веществ должно приводить к такому изменению равновесных концентраций (парциальных давлений) других веществ, чтобы соблюдалось постоянство константы равновесия. Продемонстрируем правило Ле Шателье на примере реакции получения водорода конверсией метана:



$$K_c = \frac{[\overline{\text{CO}_2}][\overline{\text{H}_2}]^4}{[\overline{\text{CH}_4}][\overline{\text{H}_2\text{O}}]^2}.$$

1. *Влияние концентраций (парциальных давлений) компонентов системы.* Если, например, в систему добавить метан, т. е. увеличить его концентрацию, то равновесие системы нарушается. При этом ускоряется прямая реакция, что приводит к увеличению концентрации продуктов реакции CO_2 и H_2

и уменьшению концентрации водяного пара, т.е. равновесие смещается вправо. Процесс будет протекать до тех пор, пока не установится новое равновесие. Новые равновесные концентрации всех компонентов будут такими, чтобы константа равновесия оставалась постоянной. Если в систему ввести дополнительное количество диоксида углерода, то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие сместится влево.

2. *Влияние общего давления в системе.* Если в результате реакции изменяется число молей газообразных веществ, то изменение общего давления в системе вызывает смещение равновесия. В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение общего давления в системе вызывает смещение равновесия в сторону уменьшения давления, т.е. в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ. Для рассматриваемой реакции увеличение давления должно смещать равновесие влево, поскольку число молей газообразных веществ в левой части ($1 + 2 = 3$ моля) уравнения реакции меньше, чем в правой ($1 + 4 = 5$ молей).

3. *Влияние температуры.* С увеличением температуры равновесие смещается в сторону эндотермических реакций, т.е. реакций, протекание которых обеспечивает поглощение теплоты. Как указывалось выше, рост температуры вызывает увеличение константы равновесия, а соответственно возрастают отношения концентраций продуктов реакции к концентрациям исходных веществ, т.е. равновесие смещается в сторону эндотермических реакций. Например, увеличение температуры вызывает смещение равновесия рассматриваемой реакции получения водорода ($\Delta H > 0$) в правую сторону, а для экзотермической реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H < 0$) — в левую сторону.

Таким образом, принцип Ле Шателье позволяет прогнозировать влияние различных внешних воздействий на смещение равновесия.

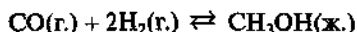
- ? 5.34. Определите температуру, при которой установится равновесие реакции получения аммиака



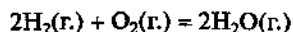
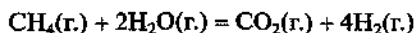
принимая, что все газы находятся в стандартных состояниях

$$\bar{p}_{\text{N}_2} = \bar{p}_{\text{H}_2} = \bar{p}_{\text{NH}_3} = 1.$$

- 5.35. Определите константу равновесия реакции получения метанола из оксида углерода(II) и водорода при температуре 298 К:

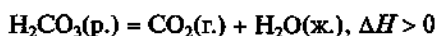


- 5.36. Какие знаки и значения будут иметь производные $\ln K_p$ по температуре в случае реакций при температуре 298 К:



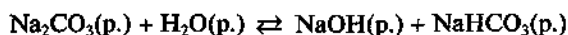
- 5.37. Одно из вредных соединений для двигателя внутреннего сгорания — оксид углерода(II). Его можно нейтрализовать окислением $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$. Если в системе установится равновесие, то какие внешние воздействия будут способствовать нейтрализации CO?

- 5.38.** Угольная кислота H_2CO_3 способствует химическому разрушению (коррозии) металла. Она может быть удалена из воды путем разложения по реакции



Если система находится в равновесии, то какие внешние воздействия будут способствовать разложению H_2CO_3 ?

- 5.39.** При растворении карбоната натрия в воде среда становится основной, что обусловлено реакцией гидролиза. Первая ступень гидролиза может быть описана уравнением



Если система находится в равновесии, то какие внешние воздействия вызовут увеличение концентрации щелочи?

Химическое равновесие в гомогенных системах было рассмотрено в гл. 5. Многие химические реакции протекают на границе раздела фаз, поэтому очень важно понимать закономерности химического равновесия в гетерогенных системах, закономерности фазового и других видов равновесия на границе раздела фаз.

§ 6.1. Химическое равновесие в гетерогенных системах

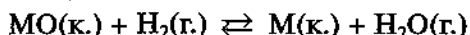
Условие химического равновесия в гетерогенных химических реакциях. Химические реакции, протекающие на границе раздела фаз, называют *гетерогенными*. Если скорости прямой и обратной гетерогенных реакций становятся одинаковыми, то наступает химическое равновесие в гетерогенной системе, которое в дальнейшем будем называть *гетерогенным химическим равновесием*.

Примерами гетерогенных химических равновесий могут быть следующие равновесия:

- при пароводяной конверсии углерода



- при восстановлении оксидов металлов водородом



- при термическом разложении карбоната кальция



Как и для любого равновесия, условием гетерогенного химического равновесия является равенство изменения энергии Гиббса реакции нулю (см. уравнение (5.17)): $\Delta G_T = 0$.

Значение изменения энергии Гиббса реакции можно найти по известным термодинамическим функциям реагирующих веществ (см. гл. 5).

Константа равновесия. Как и в случае гомогенной химической реакции, *константа гетерогенного химического равновесия* равна отношению произведения равновесных концентраций (активностей) или парциальных давлений продуктов реакции к произведению равновесных концентраций (активностей) или парциальных давлений исходных веществ в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

Для указанных выше реакций константы гетерогенного химического равновесия описывают с помощью следующих уравнений:

- для пароводяной конверсии углерода

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{CO}_2, \text{p}} \bar{p}_{\text{H}_2, \text{p}}^2}{\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}, \text{p}}^2},$$

- для восстановления оксида металла

$$K_p = \frac{\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}, \text{p}}}{\bar{p}_{\text{H}_2, \text{p}}},$$

- для термического разложения карбоната кальция

$$K_p = \bar{p}_{\text{CO}_2, \text{p}}.$$

Как видно, в уравнения констант гетерогенного химического равновесия не входят члены, относящиеся к твердым веществам, участвующим в прямой и обратной реакциях. Это правило является основной особенностью гетерогенного химического равновесия.

Поскольку прямая и обратная реакции протекают на одной и той же поверхности раздела фаз, площадь поверхности раздела фаз не входит в уравнение константы гетерогенного химического равновесия.

Константа гетерогенного химического равновесия зависит от температуры. Она возрастает с увеличением температуры в случае эндотермической прямой реакции ($\Delta H > 0$) и уменьшается с увеличением температуры в случае экзотермической прямой реакции ($\Delta H < 0$). Константа гетерогенного химического равновесия может быть рассчитана по уравнению

$$K_p = \exp[-\Delta G^\circ / (RT)].$$

Расчеты равновесных концентраций и давлений реагирующих веществ для гетерогенных и гомогенных химических реакций аналогичны (см. § 5.5). В уравнения для расчета равновесных концентраций и давлений не входят никакие члены, относящиеся к твердым веществам.

Принцип Ле Шателье. Гетерогенное химическое равновесие подчиняется принципу Ле Шателье (см. гл. 5). При повышении температуры гетерогенное химическое равновесие смещается в сторону эндотермической реакции. При повышении давления или концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции. При повышении концентрации или давления продуктов реакции равновесие смещается в сторону обратной реакции. При повышении общего давления равновесие смещается в направлении уменьшения числа молей газообразных веществ.

Твердые исходные вещества и продукты реакции не влияют на смещение гетерогенного химического равновесия.

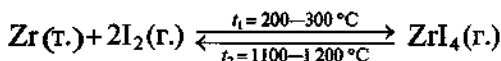
Транспортные химические реакции. К особому типу реакций относятся обратимые гетерогенные химические реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую в результате образования и разложения промежуточного газообраз-

ного вещества. Такие реакции называют *транспортными*. В общем виде транспортная реакция может быть описана уравнениями



Процессы проводят в герметичных аппаратах или емкостях, имеющих две температурные зоны ($t_2 > t_1$). В результате реакции твердого (жидкого) вещества В с газом D в зоне 1 при температуре t_1 образуются газообразные продукты реакции L, M, ..., которые транспортируют в зону 2, где при температуре t_2 происходит их разложение на твердое (жидкое) вещество В и газообразное вещество D.

Приведем в качестве примера транспортную реакцию циркония с иодом



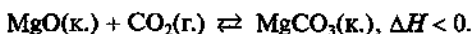
В зоне 1 реакция протекает слева направо, газообразный иодид циркония переходит в зону 2, где снова выделяется твердый цирконий и газообразный иод. В результате этой реакции получают чистый цирконий, примеси остаются либо в непрореагировавшем твердом теле в зоне 1, либо в газах в зоне 2.

Транспортные химические реакции используют для очистки металлов, получения металлических порошков, полупроводников, выращивания монокристаллов, нанесения покрытий.

Таким образом, гетерогенное химическое равновесие подчиняется тем же закономерностям, что и гомогенное химическое равновесие. Особенностью гетерогенного химического равновесия является отсутствие в константах равновесия членов, относящихся к твердым телам.

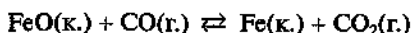


6.1. Напишите константу химического равновесия реакции



Каким способом можно сместить химическое равновесие влево?

6.2. Константа химического равновесия гетерогенной реакции



при некоторой температуре равна 0,5. Рассчитайте равновесные концентрации оксидов CO и CO₂, если их начальные концентрации равны: $c(CO) = 0,05$ моль/л, $c(CO_2) = 0,01$ моль/л.

6.3. Напишите уравнения транспортных реакций получения чистого алюминия и титана.

§ 6.2. Фазовое равновесие

Равновесие процесса перехода вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава называют *фазовым равновесием*. Примерами фазового равновесия могут быть следующие процессы:



Условие фазового равновесия. Фазовое равновесие является динамическим равновесием, т.е. скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса. Как и для химического равновесия, условием фазового равновесия является равенство изменения энергии Гиббса процесса нулю: $\Delta G_T = 0$.

Для фазового равновесия соблюдается принцип Ле Шателье. Следовательно, при повышении температуры равновесие сдвигается в сторону эндотермического процесса, например плавления и испарения. С увеличением давления равновесие смещается в сторону процессов, при которых газ или пар превращаются в жидкое или твердое состояние.

Правило фаз. К наиболее общим законам гетерогенного (химического и фазового) равновесия относится правило фаз, сформулированное Дж. Гиббсом в конце XIX в. Согласно *правилу фаз*:

Число степеней свободы C , число фаз Φ , число независимых компонентов K и число внешних факторов n , оказывающих влияние на равновесие, связаны соотношением

$$C + \Phi = K + n. \quad (6.1)$$

Определение фазы было дано в гл. 4. *Компонентом* называют химически однородную составную часть системы, которая может быть выведена из системы. Например, смесь азота и кислорода состоит из двух компонентов (O_2 и N_2), а водный раствор $NaCl$ и KCl — из трех компонентов ($NaCl$, KCl и H_2O).

В случае фазового равновесия число независимых компонентов равно общему числу компонентов. При протекании химических реакций *число независимых компонентов* равно общему числу компонентов за вычетом числа химических реакций, связывающих эти компоненты. Например, система из углерода, монооксида углерода и диоксида углерода состоит из трех компонентов и двух независимых компонентов, так как один из компонентов можно определить по реакции



Числом степеней свободы C называют число внешних факторов, которые можно изменять в определенном диапазоне без изменения числа и вида фаз. На фазовое равновесие обычно влияют температура и давление, в этом случае $n = 2$ и правило фаз можно записать в виде

$$C = K + 2 - \Phi. \quad (6.2)$$

Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Диаграммы, по которым можно определить условия устойчивости фаз и условия фазового равновесия, называют *фазовыми диаграммами*, или *диаграммами состояния*. Для однокомпонентных систем ($K = 1$) правило фаз имеет вид

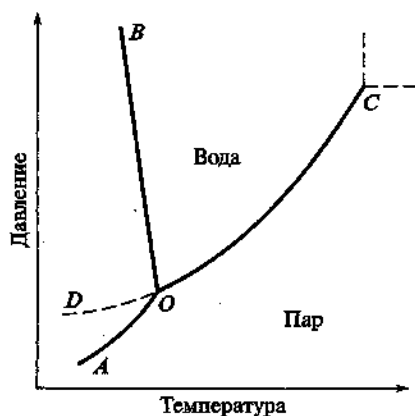


Рис. 6.1. Диаграмма состояния воды

$$C = 3 - \Phi. \quad (6.2a)$$

Как следует из уравнения (6.2a), однофазная система ($\Phi = 1$) имеет две степени свободы и называется *бивариантной*. Двухфазная система ($\Phi = 2$) имеет одну степень свободы и называется *моновариантной*. Трехфазная система ($\Phi = 3$) не имеет степеней свободы ($C = 0$) и называется *инвариантной*.

В качестве примера на рис. 6.1 приведена фазовая диаграмма воды. Области, находящиеся между кривыми, являются однофазными ($C = 2$). Кривые соответствуют условиям равновесия между двумя фазами ($C = 1$). Кривая OC отражает равновесие

процесса кипения. Кривая кипения оканчивается в точке C , которую называют *критической*. При температуре выше точки C невозможно получить жидкую воду ни при каком давлении. Вода при температуре выше критической и давлении выше критического переходит в особое состояние, называемое *сверхкритическим*. Свойства веществ в сверхкритическом состоянии находятся между свойствами газа и жидкости. Например, вещества в сверхкритическом состоянии имеют очень низкую вязкость, высокую диффузионную активность и способны растворять многие вещества в твердом, жидком или газообразном виде. Критическая температура для воды 647 К, для оксида углерода(IV) — 304 К. Критическое давление для воды 21,8 МПа, для оксида углерода(IV) — 7,3 МПа.

Кривая OB — это кривая плавления. При увеличении давления температура плавления несколько уменьшается, что обусловлено разрывом водородных связей при повышении давления. Для большинства веществ температура плавления немного возрастает с увеличением давления.

Кривая OA отражает процесс сублимации, т.е. перехода из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое. Кривая OD описывает поведение воды в неустойчивом (метастабильном) состоянии. Явление образования метастабильного состояния получило название *переохлаждения*.

В точке O существует равновесие одновременно между тремя фазами. Такие точки называются *тройными*. Для воды в тройной точке давление равно 610 Па и температура 273,15 К.

Метод физико-химического анализа. В основе метода физико-химического анализа лежит изучение зависимости свойств равновесной системы (температуры кристаллизации, давления насыщенных паров, растворимости, электрической проводимости и др.) от параметров состояния (температуры, давления и состава). Эти зависимости обычно получают в виде диаграмм состав — свойство (диаграмма состояния) и состав — температура (диаграмма плавкости).

Основополагающий вклад в развитие физико-химического анализа внес Н. С. Курнаков (Россия), который на базе правила фаз сформулировал главные принципы метода, включая принципы непрерывности и соответствия.

Согласно первому принципу при непрерывном изменении параметров состояния системы (состава, температуры и др.) свойства ее фаз изменяются непрерывно. Согласно второму принципу каждой фазе или совокупности фаз соответствует определенный геометрический образ на диаграмме (точка, линия, часть плоскости и т. д.).

В методе физико-химического анализа широко используют изучение зависимости температуры плавления или температуры кристаллизации от состава (диаграмма плавкости). Для построения диаграммы плавкости предварительно получают кривые охлаждения. Для этого охлаждают расплавы индивидуальных веществ и их смесей и наблюдают за изменением температуры во времени (рис. 6.2). Переход индивидуальных компонентов из расплавленного состояния в твердое происходит при определенной температуре — температуре плавления (кривая 1, отрезок BC). Изменение температуры смесей компонентов во времени имеет более сложный характер. Например, в случае механической смеси двух компонентов температура кристаллизации плавно изменяется от начальной (температура ликвидуса — точка B' на кривой 2) до конечной (температура солидуса — точка C' на кривой 2). В точке C' (кривая 2) составы жидкой и твердой фаз становятся одинаковыми, а температура кристаллизации — постоянной. После завершения кристаллизации температура системы снова понижается.

Таким образом, метод физико-химического анализа заключается в изучении зависимостей между свойствами двух- и многокомпонентных систем и их параметрами.

Диаграммы плавкости. Широкое применение находят диаграммы зависимости температуры плавления от состава. Получено большое число диаграмм плавкости двух- и многокомпонентных систем. К наиболее типичным можно отнести диаграммы плавкости эвтектических смесей, твердых растворов и систем с химическими соединениями.

При кристаллизации плохо растворимых друг в друге веществ образуется смесь мелкозернистых кристаллов, называемая *эвтектической смесью*, или просто — *эвтектикой*. Температура плавления эвтектики ниже температуры плавления образующих ее компонентов. Как видно из рис. 6.3, температура плавления эвтектики $\text{CaCl}_2\text{—MgCl}_2$ (51 мас. % CaCl_2), равная 611°C , ниже температуры плавления индивидуальных MgCl_2 (713°C) и CaCl_2 (772°C). В жид-

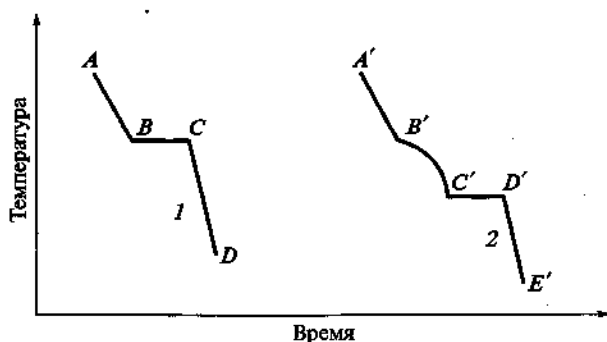


Рис. 6.2. Кривые охлаждения индивидуального вещества (1) и смеси двух веществ (2)

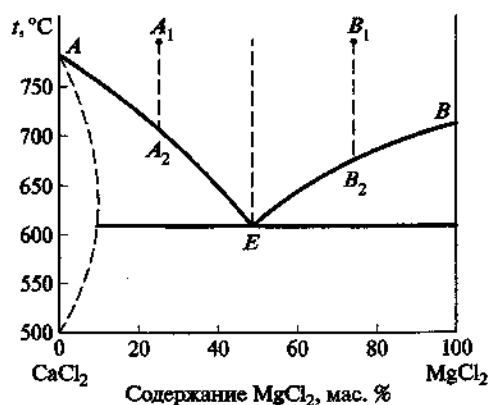


Рис. 6.3. Диаграмма плавкости системы $\text{CaCl}_2\text{—MgCl}_2$

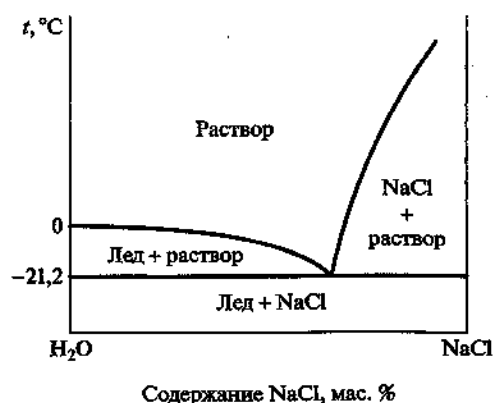


Рис. 6.4. Диаграмма плавкости системы $\text{H}_2\text{O—NaCl}$

ком состоянии хлориды CaCl_2 и MgCl_2 неограниченно растворимы друг в друге. В твердом состоянии MgCl_2 ограниченно (7 — 10 мас.%) растворим в CaCl_2 , в то время как CaCl_2 практически нерастворим в MgCl_2 .

Если охлаждать расплавленную смесь состава A_1 , то при достижении точки A_2 на кривой AE начинает образовываться твердый CaCl_2 , а смесь обогащается хлоридом магния. Соответственно по мере уменьшения температуры состав изменяется вдоль кривой AE . В точке E кристаллизуется эвтектическая смесь. В точке B_2 образуется хлорид магния, а смесь обогащается хлоридом кальция. Диаграммы эвтектического типа характерны для многих двухкомпонентных систем, в частности для системы вода — хлорид натрия (рис. 6.4). Эвтектическую смесь воды и хлорида натрия называют *криогидратом*. Температура замерзания многих криогидратов ниже температуры замерзания воды. Например, температура плавления эвтектики $\text{H}_2\text{O—NaCl}$ (23,4 мас.% NaCl) равна $-21,2^\circ\text{C}$. Поэтому некоторые соли (NaCl , KCl , CaCl_2 и др.) разбрасывают на проезжую часть и тротуары в холодную погоду для предотвращения образования льда.

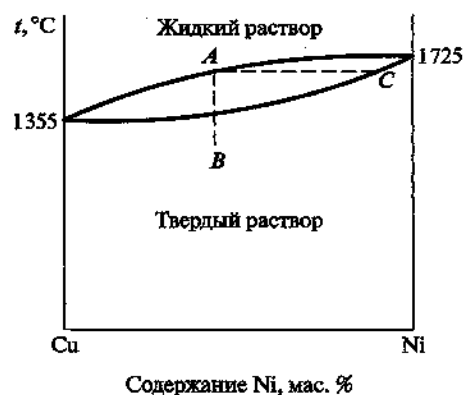


Рис. 6.5. Диаграмма плавкости сплава Cu—Ni

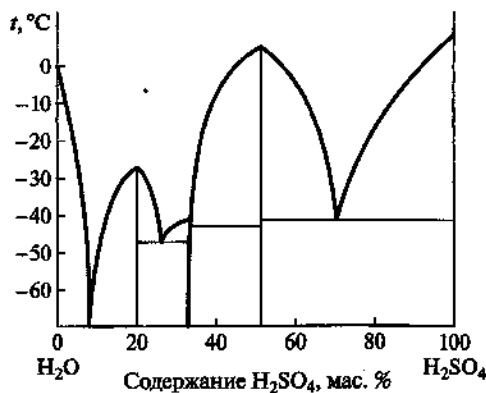


Рис. 6.6. Диаграмма плавкости системы $\text{H}_2\text{O—H}_2\text{SO}_4$

Если вещества образуют жидкие и твердые растворы (рис. 6.5), то температура затвердевания расплава (точка *A*) определенного состава выше температуры плавления твердого раствора (точка *B*) этого же состава. Соответственно, при одной и той же температуре состав жидкой фазы (точка *A*) и твердой фазы (точка *C*) различаются. С изменением состава сплава постепенно изменяются его свойства.

Более сложную форму имеют диаграммы плавкости систем, в которых образуются химические соединения. На диаграмме плавкости появляются максимумы, отвечающие образованию химических соединений, и минимумы, обусловленные образованием эвтектики (рис. 6.6).

Таким образом, фазовое равновесие подчиняется законам термодинамики и правилу фаз. Оно может быть охарактеризовано диаграммами состояния и диаграммами плавкости.

- ?
- 6.4. Приведите примеры фазового равновесия.
 - 6.5. Какое число степеней свободы имеет однофазная система, состоящая из твердого и жидкого оксида углерода(IV)?
 - 6.6. Какую точку на диаграмме состояния называют тройной?
 - 6.7. Каким образом можно построить диаграмму плавкости?
 - 6.8. Какое состояние вещества называют сверхкритическим?

§ 6.3. Адсорбционное равновесие

Поверхностная энергия. Как показано в гл. 4, вещество в конденсированном состоянии обладает поверхностной энергией, обусловленной нескомпенсированностью силовых полей частиц на поверхности раздела фаз. Термин «поверхностная энергия» обычно используют применительно к границе раздела фаз газ — твердое тело. Для границы раздела конденсированных фаз (жидкость — жидкость, жидкость — твердое тело) применяют термин «межфазная энергия». Для границы раздела фаз жидкость — газ (пар) обычно используют термин «удельная (на 1 м²) поверхностная энергия», называемая *поверхностным натяжением*, которое равно работе образования единицы площади раздела фаз (Дж/м²).

Обычно под *поверхностной энергией* понимают изменение энергии Гиббса ΔG при образовании поверхности. Поверхностная энергия равна произведению удельной поверхностной энергии σ на площадь поверхности раздела фаз S :

$$\Delta G = \sigma S. \quad (6.3)$$

Удельная поверхностная энергия определяется природой вещества. Чем выше энергия взаимодействия между частицами вещества, тем выше удельная поверхностная энергия. С увеличением температуры удельная поверхностная энергия уменьшается. Для неассоциированных жидкостей вдали от критической температуры удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) σ линейно убывает с увеличением температуры:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0), \quad (6.4)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение при температуре T_0 ; $\alpha \approx 0,1$ мДж/(м² · К).

Вблизи критической температуры (см. § 6.2) поверхностное натяжение равно нулю.

Адсорбция. Вследствие наличия поверхностной энергии на границе раздела фаз происходит накопление тех или иных частиц. Изменение (обычно повышение) концентрации вещества на границе раздела фаз называют *адсорбцией*. Адсорбция — это разновидность *сорбции*, т.е. поглощения одного вещества другим веществом. Если вещество поглощается всем объемом другого вещества, то происходит *абсорбция*. Если вещество концентрируется на поверхности раздела фаз, то имеет место *адсорбция*. Вещество, способное поглощать (адсорбировать) другое вещество, называют *адсорбентом*; вещество, которое может адсорбироваться, — *адсорбтивом*, а уже адсорбированное вещество — *адсорбатом*. Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*.

Количественной мерой адсорбции является избыток адсорбированного вещества Γ , который равен разности концентраций вещества в поверхностном слое и в таком же слое объема раствора. Единица измерения адсорбции Γ — моль/м² или моль/см².

В зависимости от природы сил взаимодействия адсорбирующегося вещества с адсорбентом различают физическую и химическую (хемосорбцию) адсорбцию. В первом случае при адсорбции возникают ван-дер-ваальсовы взаимодействия, во втором случае — химические связи.

Физическая адсорбция характеризуется относительно невысоким тепловым эффектом (значение ΔH_{298} составляет от -20 до -8 кДж/моль) и обратимостью. Хемосорбция протекает необратимо. Тепловой эффект хемосорбции близок к тепловому эффекту химических реакций.

Термодинамика адсорбции. Поскольку адсорбция протекает самопроизвольно, изменение энергии Гиббса при адсорбции имеет отрицательное значение

$$\Delta_{\text{адс}} G < 0.$$

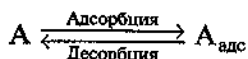
Как отмечалось выше, тепловой эффект адсорбции также имеет отрицательное значение

$$\Delta_{\text{адс}} H < 0.$$

Поскольку адсорбция обычно протекает из газовой фазы на поверхность раздела фаз газ — жидкость, газ — твердое тело либо из жидкой фазы на поверхность раздела фаз жидкость — твердое тело, то в процессе адсорбции происходит упорядочение адсорбированных частиц и энтропия системы уменьшается:

$$\Delta_{\text{адс}} S < 0.$$

Отсюда следует, что с увеличением температуры энергия Гиббса системы возрастает и при некоторой температуре T_p наступает равновесие, когда скорость адсорбции равна скорости десорбции



В этом случае $\Delta_{\text{адс}} G = 0$ и $T_p \Delta_{\text{адс}} S = \Delta_{\text{адс}} H$. При $T > T_p$ равновесие сдвигается в сторону десорбции, т.е. при увеличении температуры адсорбция умень-

шается. Таким образом, вещество можно адсорбировать при невысокой температуре и десорбировать при более высокой температуре.

Изотерма адсорбции. Зависимость адсорбции Γ от равновесной концентрации c или равновесного парциального давления p при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции*. Существует несколько уравнений изотерм адсорбции: уравнения Ленгмюра, Темкина, Фрейндлиха и др.

При выводе *уравнения изотермы Ленгмюра* было сделано предположение, что поверхность адсорбента однородная и при максимальном заполнении образуется мономолекулярный слой. В этом случае уравнение адсорбции имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_a \bar{c}_p}{1 + K_a \bar{c}_p}, \quad (6.5a)$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_a \bar{p}_p}{1 + K_a \bar{p}_p}, \quad (6.5b)$$

где Γ_{∞} — адсорбция при максимальном заполнении поверхности адсорбатом; $\bar{c}_p$ — равновесная концентрация адсорбата; $\bar{p}_p$ — равновесное давление адсорбата; K_a — константа равновесия процесса адсорбции.

Отношение $\Gamma/\Gamma_{\infty} = \Theta$ называют *степенью заполнения поверхности адсорбатом*.

Уравнения (6.5a) и (6.5b) можно записать в виде

$$\Theta = \frac{K_a \bar{c}_p}{1 + K_a \bar{c}_p}, \quad (6.6a)$$

$$\Theta = \frac{K_a \bar{p}_p}{1 + K_a \bar{p}_p}. \quad (6.6b)$$

Графически изотерма адсорбции показана на рис. 6.7, а. Для нахождения постоянных Γ_{∞} и K_a можно построить зависимость величины, обратной адсорбции $1/\Gamma$, от концентрации, которая будет выражена уравнением

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K_a \bar{c}_p}. \quad (6.7)$$

Графическое изображение зависимости величины, обратной адсорбции, от обратной концентрации приведено на рис. 6.7, б. На оси ординат отсекается отрезок, равный $1/\Gamma_{\infty}$; $\operatorname{tg} \alpha = 1/(\Gamma_{\infty} K_a)$.

Анализируя уравнения (6.5a) и (6.5b), можно отметить, что при малых концентрациях или парциальных давлениях, когда $K_a \bar{c}_p \ll 1$ или $K_a \bar{p}_p \ll 1$, уравнение изотермы Ленгмюра превращается в *уравнение изотермы Генри*:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} K_a \bar{c}_p, \quad (6.8a)$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} K_a \bar{p}_p. \quad (6.8b)$$

При малых концентрациях или парциальных давлениях адсорбата адсорбция пропорциональна концентрации или парциальному давлению. При вы-

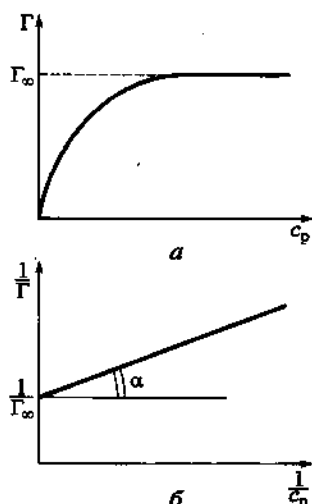


Рис. 6.7. Изотерма Ленгмюра в двух формах:

а — построенная по уравнению (6.5а);
б — по уравнению (6.7)

соких концентрациях, когда $K_a \bar{c}_p \gg 1$, достигается максимальное заполнение поверхности адсорбента $\Gamma = \Gamma_\infty$.

Изотерма Ленгмюра редко соблюдается в реальности, так как условия, заложенные при ее выводе, соблюдаются не часто. Поэтому предложены другие уравнения, в которых использованы несколько иные допущения. Г. Фрейндлих в 1906 г. предложил эмпирическое уравнение изотермы (*уравнение Фрейндлиха*):

$$\Gamma = K_\Phi \bar{p}_p^{1/n}, \quad (6.9)$$

где K_Φ , n — постоянные.

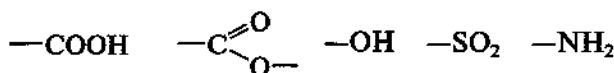
Уравнение Фрейндлиха соблюдается при адсорбции некоторых веществ в области средних заполнений ($\Theta = 0,2—0,8$).

Поверхностно-активные вещества. При адсорбции изменяются свойства поверхностного слоя, в частности поверхностное натяжение. Адсорбирующиеся вещества могут по-

нижать поверхностное натяжение (*поверхностно-активные вещества — ПАВ*), повышать поверхностное натяжение (*поверхностно-инактивные вещества*) и не влиять на поверхностное натяжение (*поверхностно-неактивные вещества*).

В дальнейшем будем рассматривать лишь ПАВ, так как они имеют широкое применение. Способностью уменьшать поверхностное натяжение, т. е. поверхностной активностью, обладают молекулы веществ, имеющие неполярные гидрофобные углеводородные части («хвосты») и полярные гидрофильные группы («головы»).

К полярным относят, например, группы



В качестве примера ПАВ можно привести молекулы валериановой кислоты $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_3\text{—COOH}$ и натриевой соли стеариновой кислоты, входящей в состав мыла $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_{16}\text{—COONa}$.

Поверхностная активность обусловлена гидрофобной частью молекул ПАВ («хвостами»), которые выталкиваются из полярного растворителя, в то время как гидрофильные группы («головы») удерживают молекулы ПАВ на границе раздела фаз. Таким образом, молекулы ПАВ концентрируются (адсорбируются) на границе раздела фаз, причем гидрофобная их часть обращена в сторону газа или неполярной жидкости, а гидрофильная часть — в сторону полярной жидкости или твердого гидрофильного адсорбента.

Концентрация ПАВ в поверхностном слое на несколько порядков выше, чем в объеме жидкости, поэтому даже при малом содержании (0,01—0,1 мас.%)

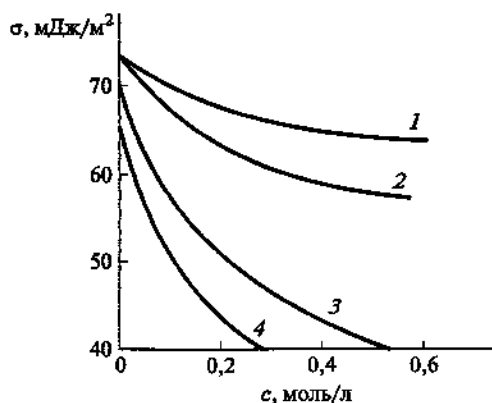


Рис. 6.8. Зависимость поверхностного натяжения воды от концентрации карбоновых кислот:

1 — муравьиная HCOOH ; 2 — уксусная CH_3COOH ; 3 — масляная $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$; 4 — валериановая $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$

ПАВ значительно снижает поверхностное натяжение. Например, в случае воды при температуре 298 К снижение σ происходит от 72,8 до 25 мДж/м². Поверхностная активность ПАВ возрастает с увеличением его концентрации и длины углеводородной части молекул (рис. 6.8).

Изменение поверхностного натяжения под действием ПАВ влияет на смачиваемость твердых тел жидкостью. Этот эффект используют в технике. Например, для очистки тканей (стирка, чистка) или металлов от жировых загрязнений применяют ПАВ, при адсорбции которых на границе раздела фаз вода — жир, вода — твердое тело (волокно или металл) изменяется поверхностное натяжение воды, что приводит к переходу жира в виде капель в водную среду.

Применение ПАВ позволяет разделять пустую породу и руду при флотации руд. Пустая порода смачивается водой, содержащей ПАВ, а руда поднимается вверх с пузырьками воздуха, продуваемого через мелкораздробленную породу в воде.

Широкое применение ПАВ вызвало неприятные экологические последствия, так как ПАВ неблагоприятно воздействуют на водоемы. В настоящее время разработаны способы очистки вод, содержащих ПАВ. В основном применяют биологическое окисление с помощью ферментов в специальных отстойниках.

Адсорбция на границе раздела твердое тело — газ. Адсорбцию газов углем открыли К. Шееле (Швеция) в 1773 г. и Ф. Фонтана (Италия) в 1777 г. В 1915 г. Н. Д. Зелинский разработал способ получения активированного угля, который был использован в противогазах.

Адсорбцию газов на твердых телах обычно измеряют в молях адсорбата на единицу поверхности (моль/м² или моль/см²).

В соответствии с изотермой адсорбции (см. уравнение (6.56)) адсорбция растет с увеличением парциального давления газа и с уменьшением температуры. Адсорбция, отнесенная к единице массы, возрастает с увеличением площади поверхности адсорбента.

Адсорбенты обычно характеризуют удельной площадью поверхности, отнесенной к единице их объема или массы. Удельная площадь поверхности возрастает при измельчении адсорбента или при образовании пористой структуры. При измельчении твердого тела площадь поверхности, отнесенная к единице объема S_v , обратно пропорциональна размеру l полученных при измельчении частиц:

$$S_v = \frac{S}{V} = \frac{K}{l},$$

где K — постоянная; например, для частиц кубической формы $K = 6$.

Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбата. Наиболее распространенные адсорбенты — активированные угли, обладающие очень высокой удельной площадью поверхности (до 1000 м²/г). Они хорошо адсорбируют малополярные газы и пары, имеющие высокую температуру конденсации (Cl₂, SO₂, углеводороды, аммиак), но не адсорбируют высокополярные пары и газы (H₂O) и газы с низкой температурой конденсации (H₂, N₂, CO). Гидрофильный адсорбент силикагель (пористое твердое тело на основе кремниевых кислот) хорошо сорбирует пары воды и другие полярные газы.

К особому классу адсорбентов относятся *цеолиты* — алюмосиликатные пористые вещества с каналами в виде трубок диаметром от 0,3 до 1,5 нм, в которые могут проникать только молекулы соответствующего размера. Цеолиты называют также молекулярными ситами, так как они обладают избирательной адсорбционной способностью.

По адсорбируемости металлами газы можно расположить в ряд:



Причем наибольшей адсорбционной способностью обладают *d*-элементы 4—10-й групп, а наименьшей способностью — тяжелые *p*-металлы и *d*-металлы с заполненными *d*-подуровнями.

Адсорбция на границе раздела фаз твердое тело — жидкость. Адсорбция углем органических веществ из раствора была открыта Т. Е. Ловиццем (Россия) в 1785 г. В зависимости от типа адсорбирующихся частиц различают молекулярную и ионную адсорбцию. Адсорбция ионов будет рассмотрена в гл. 8.

Особенностью *молекулярной адсорбции* из раствора является наличие растворителя и его конкурентная адсорбция и взаимодействие с адсорбатом.

Удельную адсорбцию a (моль/кг) молекул из раствора определяют по уравнению

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m}, \quad (6.10)$$

где c_0 , c — концентрация адсорбата в растворе до и после адсорбции соответственно; V — объем раствора; m — масса адсорбента.

Адсорбция из раствора зависит от тех же факторов, что и адсорбция из газовой фазы, за исключением дополнительного влияния растворителя. Молекулы растворенного вещества могут взаимодействовать как с молекулами растворителя, так и с частицами на поверхности адсорбента. Поэтому адсорбция

зависит от соотношения сил этих взаимодействий, а также от сил взаимодействия растворителя с адсорбентом.

П. А. Ребиндер (Россия) предложил *правило выравнивания полярностей*, согласно которому на полярных адсорбентах лучше всего адсорбируются полярные адсорбаты из неполярных растворителей, а на неполярных адсорбентах — неполярные адсорбаты из полярных растворителей.

С повышением температуры адсорбция уменьшается, поскольку $\Delta_{\text{адс}}H < 0$, однако могут быть исключения для некоторых узких диапазонов температур, когда адсорбция с увеличением температуры возрастает. Это происходит в случае, если с увеличением температуры растворимость адсорбата значительно снижается.

Зависимость адсорбции от концентрации адсорбата может иметь разную форму. Наиболее часто для описания процессов используют уравнение Ленгмюра (6.5а) и уравнение Фрейндлиха

$$a = K_{\Phi} \bar{c}_p^{1/n}, \quad (6.11)$$

где K_{Φ} , n — постоянные.

Применение адсорбции. Адсорбция находит широкое применение в разных областях техники. На явлении адсорбции основаны способы очистки газов и жидкостей от различных примесей, в том числе при подготовке питьевой воды, а также воды, подаваемой на электростанции и заводы по производству строительных материалов, при осушке газов, получении чистых веществ (например, кислорода из воздуха). В медицине адсорбционные методы используют для извлечения вредных веществ из крови (гемосорбция). Особое значение приобретает адсорбционная техника в решении экологических задач, в частности для очистки сточных вод, выбросов электростанций и различных предприятий.

Российские ученые П. А. Ребиндер, Ю. Горюнов и Е. Шукин установили, что адсорбция ПАВ снижает энергию химических связей в поверхностном слое твердого тела и, соответственно, прочность последнего. Использование этого эффекта позволяет облегчить механическую обработку металлов, бурение и разрушение горных пород.

Широкое применение находит метод хроматографии, основанный на динамической адсорбции.

Хроматография. Динамический метод разделения и анализа многокомпонентных систем, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции, получил название *хроматографии*.

Динамическими называют методы, осуществляемые в потоке либо из потока жидкости или газа. Хроматография была открыта в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом. При движении жидкости или газа через колонку с неподвижным сорбентом происходит распределение компонентов смеси между сорбентом и потоком газа или жидкости. В качестве адсорбентов используют вещества с высокоразвитой поверхностью: силикагель, активированные угли, алюмосиликаты и др. В первую очередь из потока адсорбируются вещества с высокой адсорбционной способностью. Слабоадсорбирующиеся вещества первыми выходят с потоком из хроматографической колонки. По мере насыщения адсорбента из колонки начинают поступать вещества с более высокой

адсорбционной способностью. Таким образом, происходит разделение многокомпонентных смесей на отдельные компоненты. Для определения компонентов на выходе из колонки используют динамические методы физического или химического анализа, например, основанные на определении теплопроводности или электрической проводимости.

В настоящее время разработано очень большое число методов хроматографии, которые используют для разделения смесей газов и жидкостей, анализа компонентов, очистки газообразных и жидких веществ, а также в научных исследованиях.

Таким образом, вследствие некомпенсированности силовых полей частиц в поверхностном слое твердые и жидкие тела обладают поверхностной энергией, в результате которой происходит адсорбция на поверхности раздела фаз. Адсорбция растет с увеличением концентрации или давления адсорбирующихся веществ. Адсорбция — экзотермический процесс и уменьшается с увеличением температуры. Вследствие адсорбции некоторых веществ (поверхностно-активных веществ) уменьшается поверхностная энергия адсорбентов.

- ?
- 6.9. В чем заключается специфика адсорбционного равновесия по сравнению с другими видами гетерогенного равновесия?
 - 6.10. Рассчитайте удельную поверхность твердого тела, раздробленного на кубики с размером ребер 10^{-7} м.
 - 6.11. Рассчитайте по уравнению Ленгмюра степень заполнения поверхности адсорбента молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого равна 10^{-1} моль/л; константа адсорбции K_a равна 10^2 м³/моль.
 - 6.12. Назовите какое-либо ПАВ, кроме перечисленных в данном параграфе.
 - 6.13. В какой форме целесообразно записать уравнение Фрейндлиха, чтобы можно было определить постоянные K_F и n , если экспериментально определена зависимость $a = f(c)$?
 - 6.14. В чем основное отличие хроматографии от других адсорбционных процессов?
 - 6.15. Приведите примеры применения адсорбции.

Химическая термодинамика позволяет предсказать принципиальную возможность или невозможность самопроизвольного протекания химических реакций, а также рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ. Однако знания этих закономерностей недостаточно, чтобы установить реальную возможность химической реакции, определить скорость реакции и ее механизм, а также управлять процессом. Скорость реакции часто не связана с изменением ее энергии Гиббса. Например, термодинамическая вероятность реакции окисления водорода до воды



значительно выше, чем вероятность реакции нейтрализации с образованием воды



В то же время первая реакция в обычных условиях без катализатора практически не идет, а вторая реакция протекает практически мгновенно. Скорость и механизм химических реакций изучает *химическая кинетика*.

§ 7.1. Скорость химических реакций

Общие понятия. Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. В зависимости от типа химической реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. *Гомогенной реакцией* называют реакцию, протекающую в однородной среде (в одной фазе). *Гетерогенные реакции* протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной.

Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. Как известно, отношение количества вещества к единице объема называют концентрацией (c). Тогда *скорость гомогенной реакции* равна изменению концентрации любого из исходных веществ или продуктов реакции во времени. Различают среднюю и мгновенную скорости реакции.

Средняя скорость реакции равна

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta \tau}, \quad (7.1)$$

где c_2, c_1 — концентрации исходного вещества в момент времени τ_2 и τ_1 соответственно.

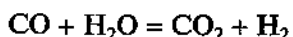
Знак «минус» означает, что концентрация исходного вещества уменьшается. В ходе реакции изменяются концентрации реагирующих веществ и, соответственно, скорость реакции. Скорость реакции в данный момент времени, или *мгновенная (истинная) скорость реакции* (v), равна

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (7.2)$$

Скорость реакции принимают всегда положительной, поэтому производную исходных концентраций берут со знаком «минус», а продуктов реакции — со знаком «плюс».

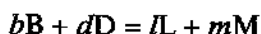
Из определения скорости реакции и анализа уравнения (7.2) следует, что скорость реакции в Международной системе имеет размерность $[\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$. Наряду с этой используют и другие единицы измерения: $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$, $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$, $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}]$.

В ходе реакции изменяются концентрации всех исходных веществ и продуктов реакции. Если у всех реагентов одинаковые стехиометрические коэффициенты, то изменения концентраций реагентов (по модулю) во времени также одинаковы. Например, для реакции



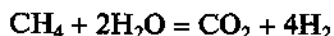
$$\frac{dc_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \frac{dc_{\text{H}_2}}{d\tau} = -\frac{dc_{\text{CO}}}{d\tau} = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau}.$$

Для реакций с различными стехиометрическими коэффициентами скорости изменения концентраций реагентов будут разными. Например, для реакции



$$\frac{dc_{\text{L}}}{ld\tau} = \frac{dc_{\text{M}}}{md\tau} = -\frac{dc_{\text{B}}}{bd\tau} = -\frac{dc_{\text{D}}}{dd\tau};$$

для реакции



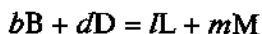
$$\frac{dc_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \frac{dc_{\text{H}_2}}{4d\tau} = -\frac{dc_{\text{CH}_4}}{d\tau} = -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{2d\tau}.$$

Как видно, концентрация H_2O изменяется в 2 раза, а концентрация H_2 — в 4 раза быстрее, чем концентрации CH_4 и CO_2 . Это и понятно, так как в ходе реакции на 1 моль CH_4 расходуется 2 моля H_2O и образуется 1 моль CO_2 и 4 моля H_2 . Поэтому в уравнении скорости реакции указывают конкретный реагент (продукт реакции или исходное вещество).

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ. Некоторые реакции, например взрывы, протекают мгновенно, другие могут идти годами. На скорость реакции влияют многие факторы: концентрация реагентов, тем-

пература, катализаторы, внешние воздействия, например излучения, пластическая деформация.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Чтобы произошла реакция, необходимо столкновение реагирующих частиц. При одной и той же температуре число столкновений растет с увеличением числа реагирующих частиц в единице объема, т.е. с возрастанием концентрации реагентов. Следовательно, скорость реакции повышается с увеличением концентраций реагирующих веществ. Скорость необратимой реакции



равна

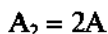
$$v = kc_B^{n_B} c_D^{n_D}, \quad (7.3)$$

где k — константа скорости реакции; n_B, n_D — коэффициенты, называемые *порядком реакции* по веществам В и D соответственно.

Уравнение (7.3) называют *кинетическим уравнением химической реакции*.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагентов, но зависит от их природы и температуры. Из уравнения (7.3) следует, что при $c_B = c_D = 1$ (например, 1 моль/л) константа скорости реакции численно равна скорости реакции. Из уравнения (7.3) также следует, что размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции, поскольку размерность скорости реакции для всех гомогенных реакций одинакова.

Например, для реакции диссоциации молекулы



для которой

$$v = kc_{A_2} \quad (n_A = 1),$$

единицу измерения константы скорости реакции можно определить исходя из анализа размерностей: $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] = [x] \cdot [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]$, значит $[x] = [\text{с}^{-1}]$.

Таким образом, скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, называемых *порядками реакции* по реагентам.

Порядок химической реакции. Сумму порядков реакции по реагентам называют *порядком реакции* (n):

$$n = \sum_i n_i, \quad (7.4)$$

где n_i — порядок реакции по i -му реагенту.

Например, для уравнения (7.3):

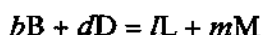
$$n = n_B + n_D.$$

Теоретически предсказать порядок реакции трудно, его определяют экспериментально. Порядок реакции зависит от ее сложности. Если реакция простая, т.е. протекает в одну стадию, то порядок реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов:

$$n = \sum_i \nu_i,$$

где ν_i — коэффициент перед формулой i -го вещества в уравнении реакции (стехиометрический коэффициент).

Например, если реакция

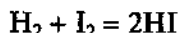


протекает в одну стадию, то $n_B = b$, $n_D = d$ и $n = b + d$. В этом случае кинетическое уравнение для указанной реакции принимает вид

$$v = kc_B^b c_D^d \quad (7.5)$$

и называется *законом действующих масс для химической кинетики*.

Для реакции образования иодида водорода



$$v = kc_{H_2} c_{I_2}, \quad n = 1 + 1 = 2.$$

Однако в большинстве случаев реакции многостадийные. Для многостадийных реакций порядки реакции по реагентам, как правило, не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок реакции не равен сумме стехиометрических коэффициентов (см. § 7.3). В этом случае для расчета скорости реакции используют кинетическое уравнение (7.3), а не его частый случай — закон действующих масс для кинетики (см. уравнение (7.5)).

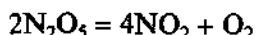
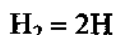
Наиболее часто встречаются реакции первого, второго, иногда — третьего порядка. Некоторые реакции имеют дробный порядок, например 0,5 и 1,5. Реакции более высокого порядка, чем третий, неизвестны.

Таким образом, порядок простой (одностадийной) реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов, а порядок сложной (многостадийной) реакции меньше этой суммы.

Скорость реакции первого порядка характеризуют кинетическим уравнением

$$v = kc. \quad (7.6)$$

Первый порядок, например, имеют реакции диссоциации или разложения молекул:



Согласно уравнению (7.2)

$$v = -dc/d\tau,$$

приравнявая уравнения (7.2) и (7.6) и разделяя переменные, получаем

$$dc/c = -k d\tau.$$

Решение данного уравнения для начального условия $c = c_0$ при $\tau = 0$ приводит к выражению

$$c = c_0 e^{-k\tau}. \quad (7.7)$$

Подставляя уравнение (7.7) в (7.6), найдем

$$v = kc_0 e^{-k\tau}. \quad (7.8)$$

Как видно, концентрация реагентов и скорость реакции первого порядка уменьшается во времени по экспоненциальному закону. Уравнение (7.7) можно записать в виде

$$\ln(c_0/c) = k\tau, \quad (7.9a)$$

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau. \quad (7.9b)$$

Преобразуя уравнение (7.9a), найдем выражение для константы скорости реакции

$$k = \frac{\ln(c_0/c)}{\tau}. \quad (7.10)$$

Поскольку величина $\ln(c_0/c)$ безразмерная, константа скорости реакции первого порядка имеет единицу измерения $[c^{-1}]$.

По графику изменения концентрации реагента во времени (рис. 7.1, а) легко определить константу скорости реакции:

$$\operatorname{tg} \alpha = k = \frac{\Delta \ln c}{\Delta \tau}.$$

В качестве критерия скорости реакции нередко используется *период полупревращения (полураспада)* $\tau_{1/2}$, равный времени, в течение которого концентрация реагента уменьшается вдвое по сравнению с начальной концен-

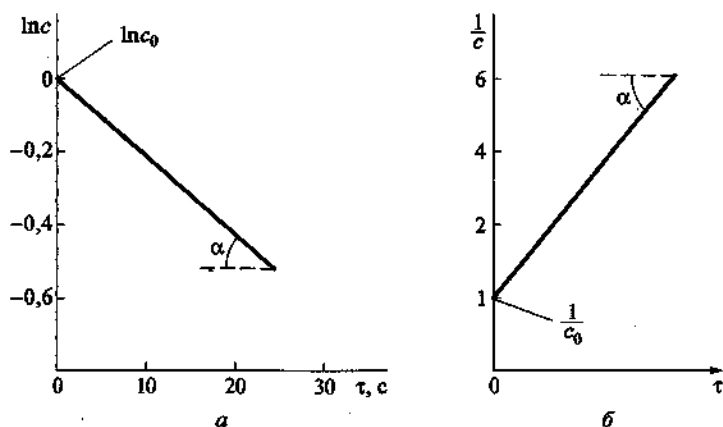


Рис. 7.1. Изменение концентраций исходных веществ во времени для реакций первого (а) и второго (б) порядка

трацией, т. е. $c_{1/2} = c_0/2$. Подставляя $c = c_{1/2} = c_0/2$ и $\tau = \tau_{1/2}$ в уравнение (7.10) и преобразуя его, получаем

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (7.11)$$

Как видно, период полупревращения реагента в случае реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации, а определяется лишь константой скорости реакции. По уравнению (7.11) можно рассчитать константу скорости реакции, если известен период полупревращения.

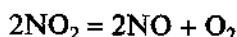
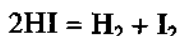
Скорость реакции второго порядка для двух реагентов В и D подчиняется кинетическому уравнению

$$v = kc_Bc_D. \quad (7.12)$$

Если $c_B = c_D$ или если реагируют одинаковые частицы, то

$$v = kc^2. \quad (7.13)$$

Второй порядок имеют, например, реакции разложения иодида водорода и диоксида азота



Как показывает анализ, характер изменения концентрации реагента во времени одинаков как для реакции, описываемой уравнением (7.12), так и уравнением (7.13), поэтому в дальнейшем будем рассматривать более простое уравнение (7.13). Используя уравнение (7.2) и разделяя переменные, получаем

$$\frac{dc}{c^2} = -k d\tau.$$

Решение уравнения для начального условия $c = c_0$ при $\tau = 0$ имеет вид

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k\tau \quad (7.14)$$

или

$$c = \frac{c_0}{1 + kc_0\tau}. \quad (7.15)$$

Уравнение (7.15) является уравнением кинетической кривой реакции второго порядка. Как видно, концентрация реагента изменяется во времени по сложному закону. Величина, обратная концентрации, растет во времени линейно. Из уравнения (7.14) получим выражение для константы скорости реакции

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (7.16)$$

Из анализа единиц измерения величин, входящих в уравнение (7.16): c [моль · л⁻¹] и τ [с], получим единицу измерения константы скорости реакции k [моль⁻¹ · л · с⁻¹]. Константу скорости реакции можно определить графически по экспериментальной кривой (рис. 7.1, б):

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta(1/c)}{\Delta \tau}.$$

Период полупревращения в данном случае уменьшается с ростом концентрации реагента:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}. \quad (7.17)$$

Таким образом, характер изменения концентрации реагента во времени, период полупревращения и единица измерения константы скорости реакции зависят от порядка реакции.

Кинетика обратимых химических реакций и химическое равновесие. Обратимые реакции протекают в прямом и обратном направлениях, поэтому при расчете скорости процесса необходимо учитывать скорости прямых и обратных реакций. Например, для реакции



где $\bar{v}$, $\tilde{v}$ — скорости прямой и обратной реакций; $\bar{k}$, $\tilde{k}$ — константы скоростей прямой и обратной реакций.

По мере протекания реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а продуктов реакции — растут. При некоторых концентрациях исходных веществ и продуктов реакции скорости прямой и обратной реакций становятся равными:

$$\bar{v} = \tilde{v}, \quad v = 0. \quad (7.19)$$

Уравнение (7.19) является *кинетическим условием химического равновесия*. С учетом уравнений (7.18) и (7.19) получаем

$$\bar{k}[\bar{A}][\bar{B}] = \tilde{k}[\overline{AB}]$$

или

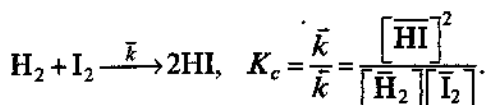
$$\frac{[\overline{AB}]}{[\bar{A}][\bar{B}]} = \frac{\bar{k}}{\tilde{k}},$$

где $[\bar{A}]$, $[\bar{B}]$, $[\overline{AB}]$ — относительные (безразмерные) равновесные концентрации веществ А, В, АВ.

Левая и правая части уравнения равны константе равновесия

$$K_c = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[\overline{AB}]}{[\overline{A}][\overline{B}]} \quad (7.20)$$

Уравнение (7.20) является выражением закона действующих масс (см. уравнение (5.25)). Например, для реакции



Таким образом, для обратимой химической реакции необходимо учитывать скорость как прямой, так и обратной реакции. Константа химического равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций.

Особенности кинетики гетерогенных реакций. Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, которая и служит реакционным пространством (поверхностью). Поэтому главной особенностью кинетики гетерогенных реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции. Если суммарная площадь поверхности равна S , то общая скорость гетерогенной реакции первого порядка описывается уравнением

$$v = kcS, \quad (7.21)$$

где c — концентрация реагента (газообразного или жидкого).

Единицы измерения скорости и константы скорости гетерогенной реакции отличаются от единиц измерения соответствующих величин гомогенной реакции. Единица измерения скорости гетерогенной реакции — $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}]$, константы скорости реакции первого порядка — $[\text{м} \cdot \text{с}^{-1}]$.

Если в реакции непосредственно участвует твердое вещество, то в кинетическое уравнение его концентрация не входит, так как она постоянна. Роль твердого тела в кинетике отражают путем введения в кинетическое уравнение площади его поверхности, на которой идет реакция. Например, кинетика гетерогенной реакции



описывается уравнением

$$v = kc_{\text{CO}_2}S.$$

Иногда важно знать *удельную скорость реакции*, отнесенную к единице площади реакционной поверхности, которая для реакции первого порядка описывается уравнением

$$v_s = v/S = kc. \quad (7.22)$$

В единицу измерения удельной скорости реакции входит единица измерения площади, например $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}]$.

Скорость некоторых гетерогенных реакций не зависит от концентрации реагентов в растворе. Такие реакции имеют нулевой порядок. Можно легко показать, что в этом случае концентрация и скорость реакции линейно уменьшаются во времени:

$$c = c_0 - k\tau, \quad v = v_0 - k\tau.$$

Большинство гетерогенных реакций имеет порядок, отличающийся от нулевого; нередко этот порядок дробный.

В ходе реакции уменьшается концентрация реагента в зоне реакции c_S по сравнению с его концентрацией в объеме (c_V) из-за расхода реагента. Поэтому в уравнение скорости реакции входит концентрация реагента в зоне реакции:

$$v = kc_S S \quad (7.23)$$

или

$$v_S = kc_S. \quad (7.24)$$

Поэтому скорость гетерогенной химической реакции зависит от скорости подвода реагента в зону химической реакции, что является еще одной особенностью этих реакций.

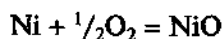
Наибольшее изменение концентрации реагента происходит в тонком слое около реакционной поверхности, называемом *диффузионным слоем*. Перенос вещества в этом слое осуществляется в основном за счет диффузии. Скорость диффузии (v_d) в наиболее простом виде описывается уравнением

$$v_d = D(c_V - c_S)S/\delta, \quad (7.25)$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; δ — толщина диффузионного слоя.

Коэффициент диффузии в основном зависит от температуры, а также от природы реагентов и среды. Толщина диффузионного слоя уменьшается при перемешивании; значит, перемешивание увеличивает скорость подвода реагентов. Если скорость диффузии ниже скорости реакции $v_d \ll v$, то процесс лимитируется диффузией. Если скорость диффузии достаточно высока $v_d \gg v$, то говорят о кинетическом контроле, т.е. процесс лимитируется собственно химической реакцией. Если скорости v_d и v соизмеримы, то говорят о смешанном контроле. Реальная скорость реакции определяется с учетом уравнений (7.23) и (7.25). При стационарном состоянии $v_d = v$.

Кинетика гетерогенных химических реакций существенно осложняется, если в ходе реакции изменяется состояние поверхности, например образуется новая фаза:



Скорость обратимых гетерогенных, как и гомогенных, реакций зависит от скоростей прямой $\bar{v}$ и обратной $\bar{v}$ реакций

$$v = \bar{v} - \bar{v}.$$

Константа равновесия гетерогенной химической реакции также равна отношению констант скоростей прямых и обратных реакций:

$$K_c = \bar{k}/\bar{k}', \quad K_p = \bar{k}/\bar{k}'.$$

Количественной характеристикой реакций, в которых участвуют только твердые фазы (твердофазных реакций), служит *степень превращения* (α):

$$\alpha = N_i/N_{i,исх},$$

где N_i , $N_{i,исх}$ — число молей i -го реагента соответственно к моменту времени τ и в исходной системе.

Скорость твердофазной реакции ($v_{т.ф.р}$) определяется уравнением

$$v_{т.ф.р} = d\alpha/d\tau.$$

Скорость твердофазной реакции в основном определяется скоростью диффузии реагентов.

Таким образом, общая скорость необратимой гетерогенной химической реакции зависит от площади реакционной поверхности. Удельная скорость реакции от площади реакционной поверхности не зависит. На скорость гетерогенной химической реакции влияют процессы переноса реагентов в зоне реакции. Скорость обратимой реакции определяется разностью скоростей прямой и обратной реакций.

- ?
- 7.1. В результате химической реакции за 30 с в реакционном пространстве объемом 1 л израсходовано: а) 2 г H_2 ; б) 19 г CO ; в) 20 г SO_3 . Какая из реакций протекает быстрее?
 - 7.2. Определите единицу измерения константы скорости реакции, скорость которой описывается выражением $v = kc_A^2c_B$.
 - 7.3. Определите скорость реакции $A + B = AB$ при концентрациях $c_A = 2$ моль/л, $c_B = 0,5$ моль/л и константе скорости реакции 10^{-3} моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$.
 - 7.4. Скорость реакции $A + 3B = AB_3$ описывается уравнением $v = kc_Ac_B$. Определите порядок реакции. Как вы думаете, в одну или в несколько стадий протекает эта реакция?
 - 7.5. В водоем со сточными водами попал гербицид; его начальная концентрация в водоеме составила 10^{-4} моль/л. Определите период полупревращения гербицида при взаимодействии его с компонентами среды и изменение концентрации гербицида через 100 ч, если реакция имеет первый порядок, а константа скорости равна 10^{-6} с $^{-1}$.
 - 7.6. Для удаления сероводорода из промышленных сточных вод предложено использовать реакцию его окисления $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$. Реакция подчиняется уравнению второго порядка. Если концентрации реагентов O_2 и H_2S равны 10^{-4} моль/л, а константа скорости реакции составляет 10^{-4} моль·л·с $^{-1}$, то каковы начальная скорость реакции и период полупревращения?
 - 7.7. Рассчитайте константу скорости гетерогенной химической реакции первого порядка, принимая скорость реакции равной 1 моль/с, концентрацию реагента 1 моль/л (10^3 моль/м ^{3}) и площадь поверхности 100 м ^{2} . Рассчитайте удельную скорость реакции.
 - 7.8. Константы скоростей прямой и обратной реакций при температуре 298 К равны соответственно 10^{-5} и 10^{-9} с $^{-1}$. Рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса реакции.

§ 7.2. Влияние температуры на скорость реакций

Правило Вант-Гоффа. Повышение температуры ускоряет большинство химических реакций. Согласно *правилу Вант-Гоффа* при повышении температуры на 10 К скорость многих реакций увеличивается в 2—4 раза:

$$v_2 = v_1 \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (7.26)$$

где v_2, v_1 — скорость реакции при температуре T_2 и T_1 соответственно; γ — коэффициент, значение которого для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической реакции. Для многих реакций $\gamma = 2-4$.

Уравнение (7.26) можно использовать для расчетов лишь при температурах, близких к 20 °С; иначе точность расчетов не высока.

Уравнение Аррениуса. В 1889 г. шведский ученый С. Аррениус на основании экспериментов вывел уравнение, которое названо его именем:

$$k = k_0 e^{-E_a/(RT)}, \quad (7.27)$$

где k — константа скорости реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; e — основание натурального логарифма; E_a — постоянная, называемая энергией активации, определяемая природой реакции; значения E_a для химических реакций составляют 40—400 кДж/моль.

Если при изменении температуры концентрация реагентов остается постоянной, то зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением

$$v = v_0 e^{-E_a/(RT)},$$

где $v_0 = v$ при $E_a = 0$.

Уравнение (7.27) можно представить в виде

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/(RT) \quad (7.28a)$$

или

$$\lg k = \lg k_0 - E_a/(2,3RT) = B - E_a/(2,3RT). \quad (7.28b)$$

График зависимости, описываемой уравнением (7.28b), приведен на рис. 7.2. Из уравнения (7.28b) и рис. 7.2 следует

$$E_a/(2,3RT) = \operatorname{tg} \alpha = \Delta \lg k / \Delta (1/T).$$

Уравнение Аррениуса позволяет проводить более точные расчеты изменения скорости реакции с увеличением температуры, чем уравнение (7.26). Приведем уравнение Аррениуса для двух температур:

$$\lg k_1 = \lg k_0 - E_a/(2,3RT_1),$$

$$\lg k_2 = \lg k_0 - E_a/(2,3RT_2).$$

Вычитая из второго уравнения первое, получаем

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7.29a)$$

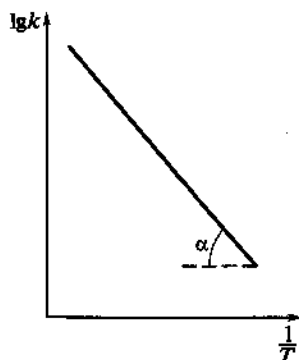


Рис. 7.2. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры по уравнению Аррениуса

или

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (7.296)$$

По уравнениям (7.29а), (7.29б) можно рассчитать отношение констант скоростей реакции при двух температурах, если известна энергия активации E_a ; или можно рассчитать энергию активации E_a , если известно соотношение констант скоростей реакции при двух температурах.

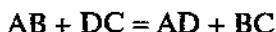
Аналогичное уравнение можно вывести также из скоростей реакции:

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (7.30)$$

Таким образом, константа скорости реакции (а при постоянных концентрациях и скорость реакции) возрастает с увеличением температуры по экспоненциальному закону. В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости реакции уменьшается с ростом энергии активации. Из уравнения Аррениуса также следует, что чем выше энергия активации, тем выше градиент скорости реакции по температуре. Уравнение Аррениуса позволяет рассчитывать константы скорости (и скорости) реакции при различных температурах.

Энергия активации. Как было показано, скорость химической реакции в значительной мере зависит от энергии активации. Что такое энергия активации и почему она влияет на скорость реакции? Для ответа на этот вопрос необходимо хотя бы в общем виде рассмотреть механизм реакции на основе теории переходного состояния.

В ходе химической реакции разрушаются одни и возникают другие молекулы и соединения, происходит изменение химических связей, т.е. перераспределение электронной плотности. Если бы старые химические связи в ходе реакции сразу полностью разрушались, то на это потребовалось бы большое количество энергии и реакция протекала крайне медленно. Как показали исследования, в ходе реакции система проходит через переходное состояние, через образование так называемого *активированного комплекса*. Например, ход реакции



можно представить схемой



В активированном комплексе старые связи еще не разорваны, но уже ослаблены, новые связи наметились, но еще не образовались. Время существования активированного комплекса невелико (порядка $10^{-14} - 10^{-11}$ с). При распаде комплекса образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества. Для образования активированного комплекса необходима энергия. Система в переходном состоянии имеет более высокую энергию, чем в исходном ($H_{\text{нач}}$) и конечном ($H_{\text{кон}}$) состояниях (рис. 7.3).

Энергию, необходимую для перехода вещества в состояние активированного комплекса, называют *энергией активации*. Возможность образования активированного комплекса, а значит, и химического взаимодействия определяется энергией молекул. Молекулу, энергии которой достаточно для образования активированного комплекса, называют *активной*. Таким образом, скорость реакции определяется числом столкновений, в которых принимают участие активные молекулы, кинетическая энергия которых выше предела, называемого энергией активации. Доля активных молекул в системе зависит от температуры. Как показано в гл. 4, частицы распределяются по энергиям в соответствии со сложной зависимостью Максвелла — Больцмана, которая изменяется с увеличением температуры. Как видно из рис. 7.4, с увеличением температуры растет доля молекул, энергия которых равна или выше энергии активации E_a . Следовательно, растет доля молекул, способных к активным столкновениям с образованием активированного комплекса, т. е. происходит ускорение реакции. Чем выше энергия активации, тем, очевидно, меньше доля частиц, способных к активному взаимодействию. Экзотермические реакции протекают с меньшей энергией активации, чем эндотермические (см. рис. 7.3). Высокая энергия активации, или, как иногда говорят, высокий энергетический барьер, является причиной того, что многие химические реакции при невысоких температурах не протекают, хотя и принципиально возможны ($\Delta G < 0$). Так, в обычных условиях самопроизвольно не загораются дерево, ткани, бумага, уголь, хлеб, керосин, хотя изменение энергии Гиббса реакций окисления этих веществ ниже нуля ($\Delta G < 0$).



Рис. 7.3. Энергетическая диаграмма хода реакции с образованием активированного комплекса



Рис. 7.4. Распределение молекул по энергиям при двух температурах ($T_2 > T_1$)

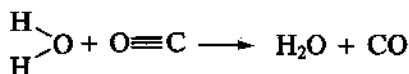
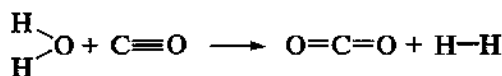
При высоких температурах доля активных частиц достаточно велика и реакции идут быстро. Например, при температуре 10 000 К и выше реакции завершаются за 10^{-5} — 10^{-3} с. Раздел химии, изучающий реакции в низкотемпературной плазме, получил название *плазмохимии*. Плазмохимические реакции уже находят применение для очистки сточных вод, восстановления оксидов металлов, синтеза оксида азота(II) из воздуха, получения тугоплавких элементов, диоксида циркония, некоторых экзотических соединений, например состава N_2F_4 , TiN.

В то же время при очень низких температурах химические реакции протекают очень медленно. Для некоторых реакций (например, полимеризация ряда мономеров) обнаружено отклонение от закона Аррениуса в области сверхнизких температур (ниже температуры кипения азота 77 К) (В. И. Гольдманский и др.). Это отклонение заключается в том, что скорость реакции в этих условиях не зависит от температуры. Скорость таких реакций при сверхнизких температурах выше по сравнению со скоростями реакций, рассчитанными по уравнению Аррениуса.

Область химии, изучающую химические реакции при сверхнизких температурах, называют *криохимией*. Криохимические реакции, например, позволяют получить вещества высокой чистоты.

Таким образом, энергия активации — это энергия, необходимая для перехода частиц в состояние активированного комплекса. Частицы, энергия которых равна или выше энергии активации, называют активными. С ростом температуры растет доля активных частиц и, соответственно, скорость реакции. С увеличением энергии активации уменьшается доля активных молекул и скорость реакции.

Предэкспоненциальный множитель. Из уравнения Аррениуса (7.27) следует, что $k = k_0$ при $E_a = 0$. Можно было бы предположить, что при $E_a = 0$ каждое столкновение частиц приводит к химической реакции. Кинетическая теория газов позволяет рассчитать число столкновений частиц в единицу времени (z). Как показывает опыт, для большинства молекул $k_0 < z$, т. е. не каждое столкновение даже активных частиц приводит к реакции. Существует еще одно условие протекания реакции — определенная ориентация молекул, благоприятствующая перераспределению электронной плотности. Например, при взаимодействии молекул CO и H_2O возможна их различная ориентация относительно друг друга:



В первом случае ориентация молекул благоприятствует, во втором — препятствует осуществлению реакции. Поэтому предэкспоненциальный множитель k_0 включает в себя *фактор ориентации молекул (вероятностный фактор)* $P_{\text{ор}}$:

$$k_0 = zP_{\text{ор}} \quad (7.31)$$

Вероятностный фактор уменьшается с ростом числа и сложности одновременно реагирующих частиц от доли единицы до 10^{-9} .

Таким образом, предэкспоненциальный множитель отражает частоту столкновения и ориентацию реагирующих частиц. Принципиально возможная реакция протекает при соблюдении двух условий: достаточной энергии и надлежащей ориентации частиц.

- 7.9. Определите коэффициент γ для реакции, скорость которой увеличилась в 32 раза при увеличении температуры на 50 K.
- 7.10. Энергия активации реакции разложения $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ равна 111 кДж/моль. Во сколько раз увеличится константа скорости реакции при повышении температуры от 300 до 400 K?
- 7.11. Определите энергию активации реакции, константа скорости которой увеличилась в 10^5 раз при повышении температуры от 330 до 400 K.
- 7.12. Как известно, воздух содержит азот, кислород, диоксид углерода, водород и другие газы. По какой причине при обычных условиях не происходят самопроизвольно реакции:
- а) $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}$;
 - б) $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{O}_2 = \text{NO}_2$?
- 7.13. В природе в самородном состоянии встречаются сера и золото. Как вы думаете, почему они длительное время сохраняются в виде простых веществ, а не оксидов?
- 7.14. Укажите, для какой из реакций выше вероятностный фактор $P_{\text{ор}}$:
- а) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$;
 - б) $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$.

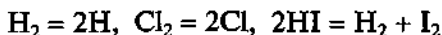
§ 7.3. Механизм химических реакций

Основные понятия. Рассмотренные выше зависимости скорости реакций от концентраций реагирующих веществ и температуры позволяют рассчитывать скорости многих важных для практики реакций, протекающих в природных условиях, а также в тех или иных реакторах, аппаратах и устройствах. Знание кинетического уравнения и его констант очень полезно для понимания *механизма химической реакции*, т.е. последовательности протекания простейших (элементарных) стадий образования короткоживущих промежуточных частиц (интермедиатов) реакции. Выявление механизма химических реакций является важнейшей фундаментальной задачей химии.

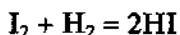
Все реакции можно разделить на простые и сложные. *Простые реакции* протекают в одну стадию и называются *одностадийными*, или *элементарными*. *Сложные реакции* идут либо последовательно (*многостадийные реакции*), либо параллельно, либо последовательно — параллельно. В свою очередь, в каждой стадии реакции может участвовать одна молекула (*мономолекулярные реакции*), две молекулы (*бимолекулярные реакции*) и три молекулы (*тримолекулярные реакции*). Число молекул реагента, принимающих участие в простейшей (элементарной) стадии, называют *молекулярностью реакции*. Чаще всего встречаются мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Реакции с молекулярностью более трех неизвестны.

Одностадийные реакции. Относительно небольшое число реакций протекает в одну стадию. К одностадийным реакциям, например, относятся:

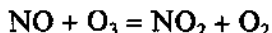
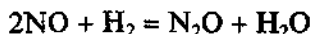
- реакции диссоциации



- реакция иода и водорода



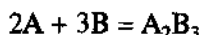
- реакция монооксида азота с водородом и озоном



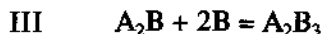
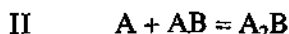
Одностадийные реакции, как и сложные реакции, протекают, как правило, через образование активированного комплекса (см. § 7.2). Для одностадийных реакций порядок реакции совпадает с молекулярностью реакции, т. е. мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции являются соответственно реакциями первого, второго и третьего порядка.

Кинетическое уравнение одностадийной химической реакции (7.3) совпадает с законом действующих масс (7.5).

Сложные реакции. К *сложным* относят реакции, протекающие последовательно через несколько стадий или параллельно. Большинство реакций являются многостадийными. Например, реакция



может протекать через стадии:

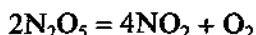


Если одна из этих стадий протекает гораздо медленнее других, то эта стадия будет определять скорость всего процесса, и ее называют *лимитирующей* (*скоростьюопределяющей*) *стадией*. Скорость всей реакции будет определяться скоростью лимитирующей стадии. Например, если лимитирующей будет стадия I, то скорость этой стадии и скорость всей реакции будет равна

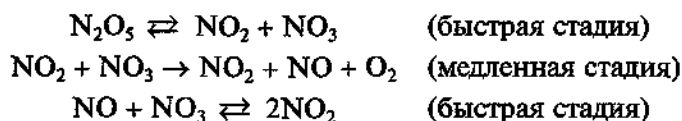
$$v = k c_{\text{A}} c_{\text{B}}.$$

В данном случае $n = 1 + 1 = 2$, т. е. порядок реакции меньше суммы стехиометрических коэффициентов ($2 + 3 = 5$). Обычно лимитирующую стадию записывают как необратимую реакцию, а другие стадии — как обратимые реакции.

Например, реакция разложения оксида азота(V)



протекает через следующие стадии:

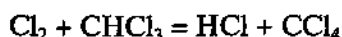


Первая стадия мономолекулярная, вторая и третья стадии — бимолекулярные. Лимитирующей является вторая стадия. В ходе реакции образуются промежуточные короткоживущие частицы (интермедиаты) NO_3 и NO_2 . Для нахождения уравнения скорости реакции принимают, что устанавливается стационарная концентрация промежуточных частиц на основании предположения, что скорость образования интермедиатов равна скорости их расходования. Вследствие такого предположения можно определить скорость лимитирующей стадии и, следовательно, скорость всей реакции. Например, определив концентрацию интермедиатов (NO_2 и NO_3), получим, что скорость второй стадии и скорость всей рассматриваемой реакции равна

$$v = kc_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

Как видно, порядок этой реакции ($n = 1$) меньше суммы стехиометрических коэффициентов ($1 + 1 = 2$). Порядок реакции ($n = 1$) отличается от молекулярности второй и третьей стадий, равной 2.

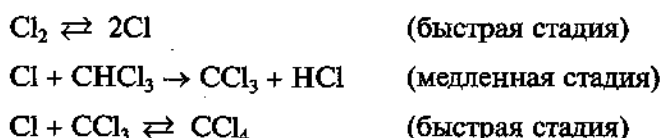
Реакция хлора с хлороформом



имеет дробный порядок ($n = 1,5$):

$$v = kc_{\text{Cl}_2}^{1/2}c_{\text{CHCl}_3},$$

так как протекает по следующему механизму:



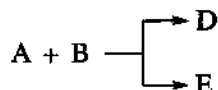
Вторая стадия является лимитирующей, ее скорость определяет скорость всей реакции. Определим зависимость концентрации интермедиата Cl от концентрации Cl_2 , которую можно выразить уравнением

$$c_{\text{Cl}} = k_1c_{\text{Cl}_2}^{1/2}.$$

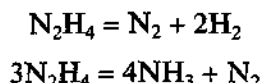
Подставив концентрацию Cl в уравнение скорости второй стадии реакции v_2 , найдем кинетическое уравнение всей реакции

$$v = v_2 = k_2c_{\text{Cl}}c_{\text{CHCl}_3} = k_2k_1c_{\text{Cl}_2}^{1/2}c_{\text{CHCl}_3} = kc_{\text{Cl}_2}^{1/2}c_{\text{CHCl}_3}.$$

Некоторые реакции протекают по параллельным путям, например:

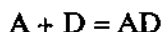
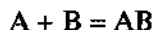


Реакция разложения гидразина может идти по двум параллельным путям:



В этом случае рассчитывают скорость реакции по тому и по другому пути и суммируют скорость уменьшения концентрации исходного реагента, в данном случае гидразина.

Если с одним и тем же реагентом одновременно взаимодействуют два (или более) вещества, то такие реакции называют *сопряженными*, например:



В некоторых случаях сопряжение реакций может вызывать их ускорение. Ускорение может быть обусловлено образованием интермедиатов в ходе одной из реакций, которая ускоряет другую реакцию. Например, реакция HBrO_3 с HAsO_2 ускоряется при одновременном протекании реакции $\text{HBrO}_3 + \text{HBr}$ вследствие образования интермедиатов HBrO и HBrO_2 , окисляющих HAsO_2 . Сопряжение реакций может влиять на термодинамику процессов. Например, если для реакций



выполняется соотношение $|\Delta G_2| > |\Delta G_1|$, то в этих условиях становится возможным протекание первой реакции, так как изменение энергии Гиббса в результате суммарной реакции будет ниже нуля



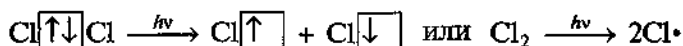
Многие биохимические реакции в организме протекают по механизму сопряженных химических реакций.

❖ **Колебательные реакции.** В последние годы особое внимание уделяют *периодическим процессам*, характеризующимся колебаниями концентраций некоторых промежуточных соединений и, следовательно, скоростей превращения, — так называемым *колебательным реакциям*. Примером колебательной реакции может служить открытое Б. П. Белоусовым взаимодействие лимонной кислоты с броматом, ускоряемое ионами церия. Раствор регулярно изменяет окраску от бесцветной (Ce(III)) до желтой (Ce(IV)), и обратно. Объясняют эти реакции на основе термодинамики необратимых процессов, крупный вклад в развитие которой внес И. Р. Пригожин.

Цепные реакции. Некоторые химические реакции протекают необычно. Скорость их зависит от природы и объема сосуда. Для некоторых из них характерен порог давления, ниже которого реакция не идет. При определенных условиях реакция ускоряется лавинообразно. Механизм этих реакций стал понятен после разработки теории цепных реакций. Впервые идею о возможности цепного механизма реакций высказал русский ученый Н. А. Шилов в 1905 г. Большой вклад в разработку теории цепных реакций внес Н. Н. Семенов (Россия).

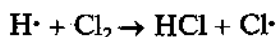
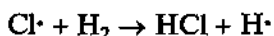
Цепные реакции начинаются со стадии инициирования, т. е. образования активных частиц — свободных радикалов. *Свободные радикалы* представляют собой осколки молекул, имеющие неспаренные электроны и обладающие повышенной реакционной способностью. Некоторые свободные радикалы стабильны при обычных условиях (например, ClO_2), другие — при повышенных температурах (например, атомы галогенов, щелочных металлов), третьи — не существуют в виде свободных веществ (например, OH , CH_3). Свободные радикалы принято обозначать точкой рядом с химическим символом, например $\text{Cl}^\bullet$, $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, $\text{HS}^\bullet$.

Образование свободных радикалов (инициирование) происходит в результате воздействия на систему светом, излучением высокой энергии, теплом и т. д. Свободные радикалы могут зарождаться и в результате протекания экзотермических химических реакций. Стадию возникновения радикалов еще называют *зарождением цепи*. Например, цепная реакция хлора и водорода может начаться в результате воздействия света на молекулы хлора с образованием свободных атомов хлора:

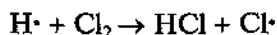


Затраты энергии на инициирование в цепных реакциях невелики, так как активируются не все молекулы, а только небольшая их доля.

На следующей стадии цепной реакции происходит *рост цепи*. В результате взаимодействия радикалов с молекулами образуются продукты реакции и новые радикалы, т. е. реакции протекают через цепь последовательных стадий с образованием интермедиатов-радикалов; например:



Как видно, в процессе реакции радикалы воспроизводятся, и цепная реакция продолжается, т. е. реакция протекает через последовательные стадии, в которых зарождаются и реагируют свободные радикалы. Свободные радикалы весьма реакционно активны. Энергия активации цепных реакций невелика (0—40 кДж/моль). Например, энергия активации реакции



составляет всего 8 кДж/моль, т. е. на 1—1,5 порядка ниже энергии активации большинства химических реакций. Поэтому цепные реакции протекают быстрее обычных.

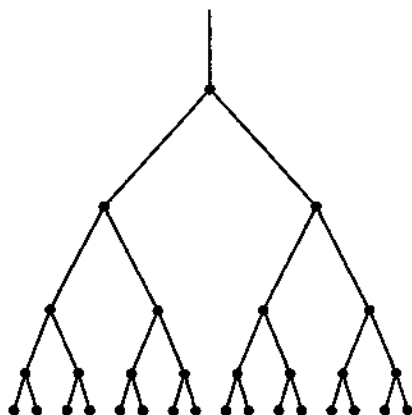
Последней стадией цепной реакции является *обрыв цепи*. В результате взаимодействия радикалов со стенками сосудов, с инертными молекулами, друг с другом образуются нейтральные молекулы; например:



Это объясняет влияние объема и природы сосуда, инертных примесей и других факторов, от которых зависит скорость цепных реакций.

Таким образом, цепные реакции протекают через следующие стадии: зарождение (инициирование) цепи, рост цепи и обрыв цепи. Вследствие обра-

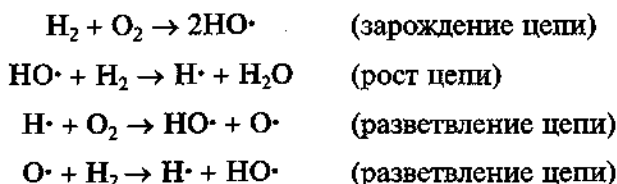
Рис. 7.5. Схема реакции с разветвленными цепями



зования активных частиц — свободных радикалов цепные реакции протекают быстрее реакций, идущих по обычному механизму.

Разветвленные цепные реакции. Если в ходе цепной реакции вместо одного рождаются два или более радикала, то число радикалов растет и происходит разветвление цепи (рис. 7.5). Такие цепные реакции называют *разветвленными*. В результате увеличения

числа радикалов скорость реакции возрастает лавинообразно и может завершиться взрывом. Например, взрыв гремучего газа протекает по схеме:

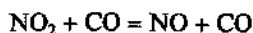


Возникшие радикалы в свою очередь дают вдвое больше новых радикалов. Скорость реакции резко возрастает, и в конце концов происходит взрыв.

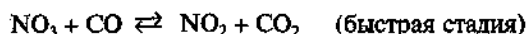
Цепные реакции в природе и технике. По мере изучения цепных реакций выяснилось, что они не представляют исключения из правил, а встречаются довольно часто. По цепному механизму протекают многие реакции в атмосфере (см. § 7.4).

К цепным реакциям относится горение топлива, т.е. реакция с кислородом, протекающая с выделением теплоты и светового излучения. В двигателях внутреннего сгорания цепной характер реакции может вызывать микровзрывы (детонацию), для их предупреждения в топливо вводят антидетонаторы, на которых происходит обрыв цепей. При определенных условиях горение водорода и других видов топлива также может привести к взрыву. По цепному механизму протекают реакции полимеризации многих полимеров, реакции окисления, галогенирования, высокотемпературного разложения углеводородов и др.

? 7.15. Напишите кинетическое уравнение реакции



протекающей через две последовательные стадии



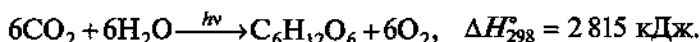
7.16. Реакция $\text{I}_2(\text{г.}) = 2\text{I}(\text{г.})$ протекает в одну стадию. Напишите кинетическое уравнение реакции. Каковы молекулярность и порядок этой реакции?

- 7.17. Реакция $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ протекает в одну стадию. Напишите кинетическое уравнение реакции. Каковы молекулярность и порядок этой реакции?
- 7.18. Приведите схему протекания реакции $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Br}_2(\text{г.}) = 2\text{HBr}(\text{г.})$, учитывая ее цепной механизм.
- 7.19. Назовите реакции, заканчивающиеся взрывом. Можно ли их отнести к разветвленным цепным реакциям?

§ 7.4. Фотохимические процессы

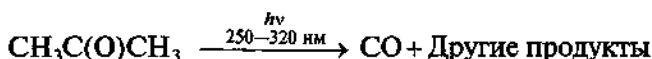
Основные понятия. Процессы, протекающие под действием света, получили название *фотохимических*; раздел химии, изучающий эти процессы, называется *фотохимией*. Под действием квантов света $h\nu$ (h — постоянная Планка, ν — частота излучения) молекулы становятся возбужденными, т. е. активными, и могут вступать в химическое взаимодействие. Кроме того, под действием световой энергии могут протекать реакции, которые при обычных условиях самопроизвольно не идут ($\Delta G > 0$).

Согласно *первому закону фотохимии*: фотохимически активным является только поглощенный свет (Т. Гротгус). Поэтому видимый свет вызывает фотохимические реакции лишь в окрашенных веществах, т. е. веществах, способных поглощать излучение видимой области спектра. Например, фотосинтез происходит вследствие поглощения солнечного света зеленым красителем хлорофиллом, содержащимся в листьях растений. Одна из основных реакций фотосинтеза в наиболее простом виде может быть представлена уравнением



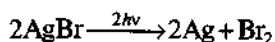
Согласно *второму закону фотохимии (закону Эйнштейна — Штарка)*: каждый поглощенный фотон вызывает первичное изменение одной молекулы.

Число молекул, прореагировавших при поглощении одного кванта света, называют *квантовым выходом фотохимической реакции*. В соответствии со вторым законом фотохимии теоретический квантовый выход должен быть равен единице. Например, с квантовым выходом, близким к единице, протекает реакция фоторазложения ацетона



Квантовый выход может быть ниже единицы из-за протекания параллельных фотопроцессов и обратных химических самопроизвольных реакций. В цепных реакциях с фотохимическим иницированием квантовый выход реакции очень велик (до 10^6), поскольку энергия расходуется лишь на образование небольшой части свободных радикалов, которые затем рождаются в ходе цепной реакции.

Фотохимические реакции в технике. Широко известны фотографические процессы с использованием светочувствительных материалов, прежде всего галогенидов серебра. Под действием света галогениды серебра разлагаются:



В настоящее время все больше используют несеребряные фотографические материалы, например соединения железа, хрома, диазония, некоторые полимеры.

Под действием света происходят также фотохромные процессы, при которых изменяется цвет соединения. К фотохромным соединениям относятся: жидкие растворы и полимерные пленки, содержащие фталоцианины металлов, полициклические углеводороды и др.; стекла с микрокристаллами галогенидов серебра; кристаллы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов с добавками CaF_2/La , SrTiO_3/Ni ; оксид вольфрама и др. Фотохромные материалы применяют в светофильтрах, лазерах, устройствах для регистрации, индикации и обработки оптической информации.

Фотохимические процессы используют для синтеза различных соединений, например производных циклобутана, циклотексана, для фотополимеризации метилметакрилата в производстве оргстекла.

Широкое применение фотохимические процессы находят в лазерной технике. В некоторых лазерах, называемых химическими, для накопления энергии используют тепловые эффекты химических реакций, например реакции фтора с водородом.

Фотохимические реакции в верхних слоях атмосферы. Фотохимическая реакция возможна, если энергия поглощенного кванта излучения выше энергии, необходимой для протекания той или иной химической реакции. Энергия фотона равна

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где h — постоянная Планка; ν — частота излучения; c — скорость света; λ — длина волны.

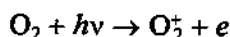
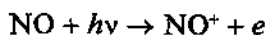
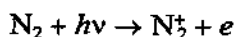
К наиболее важным фотохимическим процессам, протекающим в верхних слоях атмосферы (на высоте 100 км и выше), относится фотодиссоциация молекул газа и прежде всего кислорода:



Энергией $8,2 \cdot 10^{-19}$ Дж обладает фотон с длиной волны

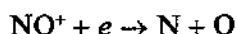
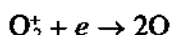
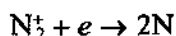
$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{8,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}} = 241 \text{ нм}.$$

Как видно, фотодиссоциация кислорода происходит при поглощении коротковолнового (ультрафиолетового) излучения ($\lambda < 241$ нм). Кроме фотодиссоциации кислорода, также происходит ионизация газов

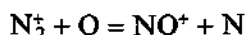
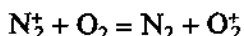


Ионизация газов приводит к появлению плазмы в верхних слоях атмосферы, которая обуславливает распространение радиоволн.

Как показывают расчеты, фотоионизация указанных газов возможна при поглощении фотонов с длиной волны 130—180 нм и менее. Образующиеся ионы затем рекомбинируют с образованием атомов



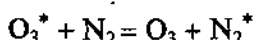
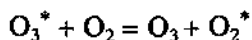
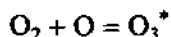
Кроме того, идут реакции переноса заряда и обмена, например:



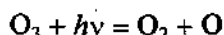
В верхних слоях атмосферы наиболее распространены атомарные кислород и азот и ионы NO^+ .

Рассмотренные выше реакции имеют огромное значение для жизни на Земле, так как в результате их протекания поглощается значительная часть губительных для всего живого коротковолновых солнечных лучей. Часть коротковолнового излучения проходит через этот слой и поглощается низлежащим озоновым слоем.

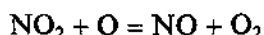
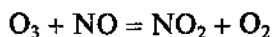
Озоновый слой образуется в основном по реакциям¹



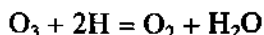
Скорость образования озона в стратосфере максимальна на высоте 30—50 км. Озон в свою очередь поглощает коротковолновое излучение и при этом диссоциирует:



Этот процесс фотодиссоциации озона исключительно важен, так как иначе коротковолновые лучи попадали бы на Землю. Растения и животные погибают под действием такого излучения. Однако озон может разлагаться также при взаимодействии с некоторыми газами и прежде всего с оксидами азота и водородом:

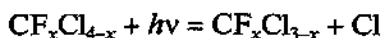


Как видно, оксиды азота при этом не расходуются, играя роль катализаторов процесса (см. § 7.5). Под действием водорода озон восстанавливается до диоксида и воды:

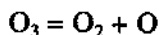
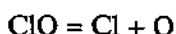


¹ Символ (*) означает, что частица находится в возбужденном состоянии.

Указанные процессы являются природными процессами, в результате которых установилось равновесие, обеспечивающее определенную концентрацию озона в атмосфере (или определенную толщину озонового слоя). Учеными обнаружены так называемые «озоновые дыры», т.е. области с пониженной концентрацией озона или с пониженной толщиной озонового слоя. Многие ученые связывают появление «озоновых дыр» с деятельностью человека и прежде всего с неблагоприятным воздействием антропогенных¹ хлорфторметанов (фреонов), а также антропогенного оксида азота. Хлорфторметаны оказывают неблагоприятное воздействие на озоновый слой из-за их фотолиза



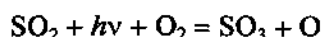
Образующийся хлор ускоряет разложение озона:



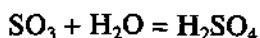
Видно, что хлор ведет себя как катализатор процесса, аналогично монооксиду азота.

Фотохимические реакции в нижних слоях атмосферы (в тропосфере). В тропосферу (на высоте ниже 10 км) проникает солнечное излучение с длинами волн более 300 нм. Эти лучи взаимодействуют с компонентами тропосферы и прежде всего с антропогенными веществами: SO_2 , NO_2 , углеводородами и др.

Диоксид серы окисляется до триоксида серы:



Триоксид серы реагирует с водой с образованием серной кислоты:



Серная кислота, растворенная в воде, выпадает на землю в виде «кислотных дождей», вызывая многие неприятные экологические последствия (см. гл. 15).

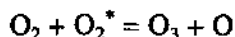
Диоксид азота разлагается под действием излучения с длиной волны ниже 393 нм:



Образующийся атомарный кислород взаимодействует с молекулярным кислородом с образованием озона:



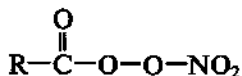
Кроме того, происходит возбуждение кислорода (см. § 12.6), который реагирует со стабильным кислородом:



¹ Антропогенные вещества — это продукты деятельности человека.

В результате в воздухе накапливаются активные окислители, особенно O_3 и NO . С увеличением их концентрации опасность для живых организмов возрастает.

Атомарный кислород окисляет углеводороды до альдегидов: формальдегида, ацетальдегида и др. Кроме того, при взаимодействии органических соединений с атомарным кислородом, озоном и оксидами азота образуются свободные радикалы, которые участвуют в различных реакциях с органическими соединениями, вызывающих появление очень вредных компонентов, например пероксиацилнитратов



Указанные соединения являются составными частями *фотохимического смога*, возникающего в крупных городах (см. гл. 15).

Таким образом, под действием света могут протекать реакции, характеризующиеся положительным значением изменения энергии Гиббса. Световое излучение, вызывая образование свободных радикалов, ускоряет многие химические реакции. Фотохимические реакции играют важную роль в атмосферных процессах. В верхних слоях атмосферы они поглощают энергию коротковолновых лучей, в нижних слоях атмосферы вызывают образование многих экологически вредных соединений. Благодаря энергии солнечных лучей протекает фотосинтез, обеспечивающий Землю кислородом и биологически важными веществами. Фотохимические реакции нашли широкое применение в фотографии, лазерной технике, устройствах регистрации и передачи информации и др.

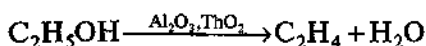
- ? 7.20. Может ли при обычных условиях протекать реакция $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO$? Известно, что в верхних слоях атмосферы образуется оксид азота NO . Как вы можете объяснить образование этого оксида?
- 7.21. Рассчитайте длину волны солнечного излучения, которое может вызывать фотодиссоциацию озона: $O_3(g) + h\nu = O_2(g) + O(g)$.
- 7.22. Рассчитайте длину волны солнечного излучения, которое может вызывать фотодиссоциацию воды при температуре 298 K: $H_2O(g) + h\nu = 2H(g) + O(g)$. Энергия диссоциации молекулярного водорода равна 218 кДж/моль.
- 7.23. Рассчитайте длину волны света, которая может вызывать разложение бромида серебра.

§ 7.5. Катализ

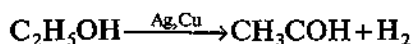
Основные понятия. Наиболее мощным средством интенсификации химических реакций является применение *катализаторов* — веществ, которые ускоряют химические реакции, но сами не вступают в химические превращения. Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называют *катализом*.

Кроме способности ускорять реакции, многие катализаторы обладают *селективностью* (*избирательностью*). Под влиянием катализаторов реакции могут протекать избирательно, т. е. с увеличением выхода определенных про-

дуктов. Например, этанол в присутствии оксида алюминия и оксида тория разлагается на этилен и воду:



а в присутствии никеля, железа, серебра или меди — на ацетальдегид и водород:



Каталитическая активность, т.е. способность ускорять реакции, многих катализаторов возрастает при добавлении небольших количеств некоторых веществ, называемых *промоторами*. Последние без катализатора активно-стью не обладают. Например, скорость окисления диоксида серы на катализаторе оксиде ванадия V_2O_5 возрастает в сотни раз при добавлении в систему сульфатов щелочных металлов.

Кроме того, существуют вещества, которые ухудшают каталитическую активность; их называют *каталитическими ядами*. Например, каталитическими ядами платиновых катализаторов являются соединения серы, мышьяка и ртути.

Следует отметить очень важную особенность катализаторов. Они не влияют на термодинамику реакции, т.е. не изменяют энтальпию и энергию Гиббса системы. Если изменение энергии Гиббса реакции положительное, то в присутствии катализаторов реакция не станет самопроизвольной. Катализаторы могут ускорять наступление химического равновесия, но не влияют на константу равновесия. Катализатор увеличивает константу скорости химической реакции. Поскольку константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций и от катализатора не зависит, значит, катализатор в одинаковой степени влияет на константы скоростей прямой и обратной реакций.

Механизм многих каталитических реакций очень сложен и для некоторых реакций до сих пор не выяснен. Однако установлены некоторые общие закономерности каталитических процессов. В настоящее время общепризнано, что катализаторы уменьшают полную энергию активации процесса, так как каталитический процесс идет по другому пути, через другое переходное состояние, с образованием других промежуточных частиц. Активированный комплекс с участием катализатора имеет меньшую энергию, чем комплекс без катализатора. Поэтому энергия активации каталитической реакции ниже, чем энергия активации некаталитической реакции: $E_a > E_{a,k}$ (рис. 7.6). В некоторых случаях каталитические реакции протекают с образованием не одного, а двух и более активированных комплексов. Суммарная энергия активации каталитического процесса все равно меньше, чем процесса без катализаторов:

$$E_{a,k1} + E_{a,k2} < E_a.$$

Механизм катализа зависит от типа реакции. Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Таким образом, катализаторы ускоряют реакции, не влияя на термодинамику процесса. Катализаторы могут повышать выход тех или иных продуктов

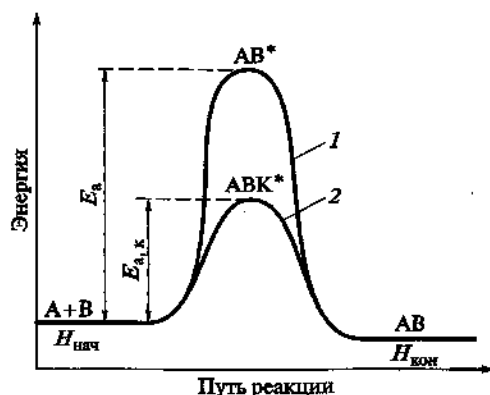
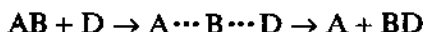


Рис. 7.6. Энергетическая диаграмма некаталитической (1) и каталитической (2) реакции $A + B = AB$

реакции. На активность катализатора влияют промоторы и каталитические яды. Ускорение каталитической реакции в основном вызывается уменьшением ее энергии активации.

Гомогенный катализ. Катализаторы, которые находятся в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты, называют *гомогенными*. Механизм *гомогенного катализа* можно объяснить на основе теории промежуточных соединений, большой вклад в разработку которой внесли П. Сабатье (Франция) и Н. Д. Зелинский (Россия). Согласно этой теории катализатор образует с реагентами промежуточное соединение, причем разложение последнего является лимитирующей стадией. Это приводит к уменьшению энергии активации реакции. Например, реакция



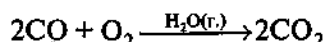
в присутствии катализатора К может проходить по схеме



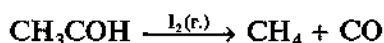
Как видно, в суммарное уравнение реакции катализатор К не входит, т. е. в результате реакции он не изменяется.

Примером газофазных каталитических гомогенных реакций могут быть:

- реакция окисления оксида углерода(II) в присутствии паров воды



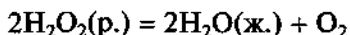
- разложение ацетальдегида, катализируемое парами иода:



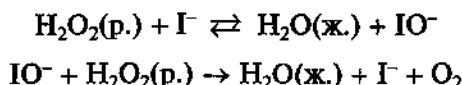
В § 7.4 были приведены реакции разложения озона, катализируемые монооксидом азота и атомарным хлором.

Весьма распространены гомогенные каталитические реакции в жидкой фазе.

Например, реакция разложения пероксида водорода ускоряется иодид-ионами

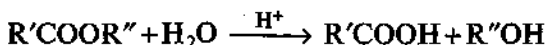


Эту реакцию можно записать в виде

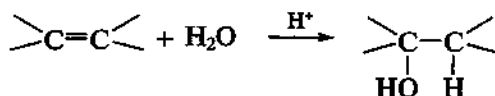


Как видно, иодид-ионы в результате реакции не расходуются. Каталитическое разложение пероксида водорода под действием катализатора — ионов Fe^{2+} протекает через четыре стадии с образованием промежуточных частиц: Fe^{3+} , OH^- , $\text{HO}^\cdot$, $\cdot\text{HO}_2$. Суммарная энергия активации реакции уменьшается от 70 до 42 кДж/моль, а скорость реакции возрастает почти на четыре порядка. Энергия активации реакции разложения аммиака при использовании катализатора (W) снижается от 340 до 162 кДж/моль.

Роль катализатора в растворах могут играть растворители, особенно вода, ионы водорода и гидроксид-ионы. Катализ ионами H^+ и OH^- называют *кисотно-основным*. Например, ионы водорода ускоряют реакцию гидролиза эфиров:



К гомогенным каталитическим реакциям относятся также окисление этилена в водном растворе до ацетальдегида в присутствии ионов меди и ионов палладия, гидратация олефиновых углеводородов, катализируемая кислота-ми:



Таким образом, гомогенные каталитические реакции протекают через образование промежуточных соединений, в котором участвует катализатор.

Ферментативный катализ. Многие процессы, протекающие в организме человека, катализируются *ферментами*; например, превращение крахмала в глюкозу, гидролиз эфиров, расщепление белков, разложение пероксида водорода, удаление углекислого газа из крови и др. Ферменты являются полимерами (белками) или комплексами полимеров с низкомолекулярными соединениями. Размеры молекул ферментов значительно превышают размеры ионов и молекул в растворах, поэтому ферменты иногда называют микрогетерогенными катализаторами. Механизм их действия имеет свою специфику, например включает образование комплекса «активный центр фермента — реагент» по типу «замок — ключ». Поэтому ферментативные катализаторы обычно выделяют в особый класс катализаторов. Многие из них значительно активнее неферментативных катализаторов. Например, фермент каталаза сни-

жает энергию активации реакции разложения пероксида водорода в 10 раз, а скорость реакции увеличивает более чем на 10 порядков.

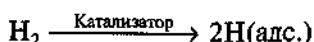
Гетерогенный катализ. Если катализаторы и реагенты находятся в разных фазах и имеют границу раздела, то катализ называют *гетерогенным*. Гетерогенными обычно являются твердые катализаторы, на поверхности которых реагируют газообразные или жидкие вещества.

Суммарная скорость химического превращения на гетерогенном катализаторе зависит от площади его поверхности, поэтому обычно применяют катализаторы с развитой поверхностью или катализаторы, нанесенные на подложки с большой площадью поверхности (пористые угли, силикаты и др.).

Каталитический, как и любой гетерогенный, процесс включает стадию подвода реагентов в зону реакции. Если процесс лимитируется стадией переноса реагента, то применение активного катализатора теряет смысл, поэтому гетерогенные катализаторы применяют лишь для процессов, которые не лимитируются стадией переноса реагентов или продуктов реакции.

Механизм каталитических гетерогенных реакций очень сложен и зависит от природы реакции. Все каталитические гетерогенные реакции включают стадии адсорбции и десорбции. За счет энергии адсорбционного взаимодействия с поверхностными атомами катализатора ослабляются, а иногда и разрываются, химические связи реагирующих частиц. Например, реакция гидрогенизации этилена на катализаторе протекает через стадии:

■ адсорбция



■ десорбция



Существует несколько теорий гетерогенного катализа. Согласно теории А. А. Баландина (Россия) необходимо геометрическое соответствие между параметрами кристаллической решетки катализатора и длинами химических связей реагентов и продуктов реакции. Кроме того, должно выполняться оптимальное соотношение между энергиями химических связей реагентов и продуктов реакции и энергией адсорбции. В большинстве теорий предполагается, что реакция идет не на всей поверхности, а на *активных центрах*, т. е. на участках, на которых обеспечиваются оптимальные условия реакции. Число активных центров определяется составом поверхностного слоя, способом приготовления катализатора и обработки его поверхности. Обычно применяют тонкоизмельченные порошки, пористые структуры с высокоразвитой поверхностью, в том числе пористые носители с нанесенным тонким слоем катализатора — кластерного соединения или безлигандных ультрадисперсных металлических частиц (наночастиц).

Подбор катализатора для тех или иных реакций — дело очень сложное, так как необходимы активные, стабильные, а иногда селективные катализаторы. Кроме того, важную роль играет их стоимость. Например, при подборе катализаторов нейтрализации выхлопных газов автомобилей необходимо было

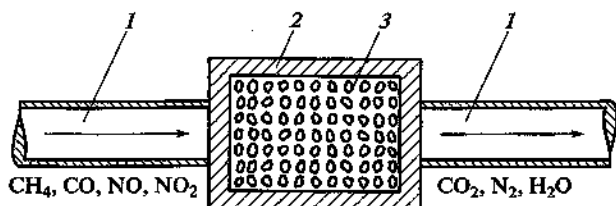
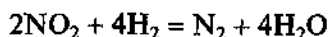
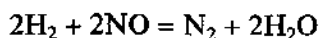
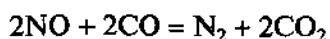
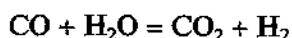
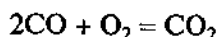


Рис. 7.7. Схема нейтрализатора выхлопных газов автомобиля:

1 — поток газов в выхлопной трубе; 2 — нейтрализатор; 3 — насадка с катализатором

обеспечить селективное протекание реакции окисления оксида углерода(II) и углеводородов и восстановления оксидов NO и NO₂:



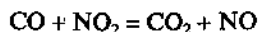
Катализаторы нейтрализации газов не должны ускорять реакции окисления SO₂ до SO₃ и восстановления NO до NH₃. Кроме того, катализаторы должны быть устойчивы к каталитическим ядам, например к свинцу, входящему в состав антидетонационных добавок к бензину. Последнюю задачу пока не удалось решить, поэтому выпускаемые нейтрализаторы могут применяться лишь на автомобилях, работающих на бензине без добавок соединений свинца. В качестве катализаторов нейтрализации используют платиновые металлы и оксиды, например Al₂O₃ и CuO с добавлением Pt и Pd или Rh.

К наиболее распространенным промышленным катализаторам относятся Pt, Pd, Rh, Ir, Fe, Ni, CuO, RuO₂, V₂O₅, NiO, Fe₂O₃, ZnO, SiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, AlCl₃, Ag₂O, WO₃, алюмосиликаты, цеолиты, комплексы и кластеры металлов. Их используют при получении аммиака, азотной и серной кислот, метанола, водорода, хлора, этилена и других продуктов химической промышленности, при крекинге углеводородов, получении маргарина. Расширение каталитических процессов и улучшение катализаторов обеспечивает экономию энергии и сырья. Например, применение нового катализатора в реакции синтеза метанола позволило снизить давление в 10 раз, температуру от 350 до 270 °С. Уже сейчас катализ используют в решении экологических задач, например при очистке выхлопов автомобилей (рис. 7.7) и сточных вод. В дальнейшем применение катализаторов поможет в создании экологически чистых малоотходных технологий. Важное значение имеет решение задачи увеличения срока службы катализаторов, которые с течением времени могут изменять свой химический, фазовый состав и дисперсность.

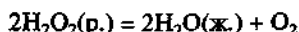
Таким образом, гетерогенные каталитические реакции начинаются со стадии адсорбции, в результате которой ослабляются или разрываются химические связи в молекулах реагентов. Для ускорения реакции применяют ката-

лизаторы с развитой поверхностью. В настоящее время нашли широкое применение различные катализаторы.

- ? 7.24. Энергия активации реакции разложения иодида водорода при использовании катализатора (Pt) уменьшается от 168 до 59 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции при температуре 500 К?
- 7.25. Скорость реакции окисления оксида серы(IV) при температуре 710 К под действием промотора возрастает в 500 раз. Если считать уменьшение энергии активации основной причиной ускорения реакции, то насколько уменьшилась энергия активации?
- 7.26. Одной из реакций, протекающих на катализаторе нейтрализаторов выхлопных газов, может быть взаимодействие оксидов CO и NO₂:



- Если при замене катализатора энергия активации при температуре 700 К снизилась на 92 кДж/моль, то во сколько раз возросла скорость реакции?
- 7.27. В ходе гетерогенной каталитической реакции происходит уменьшение скорости реакции, хотя концентрации исходных веществ и температура остаются постоянными. Каковы причины уменьшения скорости реакции? Какие вы видите способы ее ускорения?
- 7.28. Гомогенная реакция $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ катализируется ионами водорода. Какие схемы протекания процесса вы могли бы предложить?
- 7.29. В аптеках продают разбавленные водные растворы пероксида водорода, которые могут храниться довольно длительное время. При обработке свежей раны быстро протекает реакция разложения пероксида водорода



- Как вы объясните ускорение этой реакции в свежей ране? Связана ли эта реакция каким-либо образом с организмом человека?
- 7.30. Назовите катализаторы нескольких реакций.

Знание законов химической термодинамики позволяет рассчитывать энергетические эффекты химических реакций и фазовых превращений, предсказывать возможность или невозможность протекания химических процессов, а также находить условия химического, фазового и адсорбционного равновесий и равновесные концентрации реагирующих веществ. Принцип Ле Шателье указывает на направление смещения химического и фазового равновесий.

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, возрастает с увеличением температуры и при использовании катализаторов. Скорость химической реакции можно рассчитать с помощью кинетического уравнения и уравнения Аррениуса при известных кинетических параметрах реакции.

Химические реакции могут протекать через одну или несколько элементарных актов (стадий), кинетическое уравнение одностадийных реакций совпадает, а многостадийных реакций не совпадает с кинетическим законом действующих масс. Практически все химические реакции идут через промежуточный активированный комплекс, образуемый исходными частицами (молекулами), энергия которых не ниже некоторого значения, называемого энергией активации. Повышение температуры увеличивает число активных молекул, катализаторы уменьшают энергию активации. По особому механизму протекают цепные реакции, которые начинаются с генерации активных частиц — свободных радикалов, свободные радикалы воспроизводятся в ходе цепной реакции. Под действием света протекают многие химические реакции в атмосфере, имеющие исключительно важное значение для жизни на Земле. Все более широкое применение в технике и при решении экологических проблем получают катализаторы.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПОНЯТИЯ

Изучив материал второго раздела, вы должны усвоить следующие понятия, теории, закономерности:

1. Термодинамические функции: внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса.
2. Теплота и работа.
3. Первый закон термодинамики.
4. Закон Гесса.
5. Энтальпия образования химических соединений.
6. Второй закон термодинамики.
7. Условие самопроизвольного протекания химических реакций.

8. Условие термодинамического равновесия.
9. Константа химического равновесия. Закон действующих масс. Принцип Ле Шателье.
10. Правило фаз. Фазовые диаграммы. Метод физико-химического анализа.
11. Поверхностная энергия. Адсорбция.
12. Изотерма адсорбции Ленгмюра.
13. Поверхностно-активные вещества.
14. Кинетическое уравнение. Порядок реакции.
15. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
16. Механизм и молекулярность реакций.
17. Особенности механизма цепных реакций.
18. Законы фотохимических реакций. Фотохимические реакции в атмосфере.
19. Катализ и катализаторы. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа.
20. Основные области применения катализаторов.

ОСНОВНЫЕ НАВЫКИ

Изучив материал второго раздела, вы должны уметь:

1. Рассчитать: а) изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса химических реакций; б) константу равновесия; в) равновесные концентрации и парциальные давления реагирующих веществ.
2. Определить: а) возможность или невозможность протекания химических процессов; б) температуру, при которой устанавливается химическое равновесие; в) направление смещения равновесия под действием тех или иных факторов.
3. Анализировать фазовые диаграммы.
4. Определять максимальную адсорбцию и константу равновесия адсорбции при построении изотермы Ленгмюра.
5. Рассчитать изменение концентрации при протекании реакции, а также период полупревращения при известных значениях константы скорости и порядка реакции.
6. Рассчитать: а) изменение скорости реакции при изменении температуры, если известна энергия активации; б) энергию активации, если известно изменение скорости реакции при изменении температуры.
7. Рассчитать длину волны спектра солнечного излучения, которое вызывает ту или иную реакцию.
8. Рассчитать изменение скорости реакции, если известно уменьшение энергии активации при использовании катализатора.
9. Выполнить лабораторные опыты: а) по определению теплоты реакции; б) по изучению влияния концентрации реагентов, температуры и катализатора на скорость реакции; в) по определению адсорбции некоторых веществ с построением изотерм адсорбции.

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

РАСТВОРЫ. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Химические реакции подразделяют на окислительно-восстановительные и обменные. Если при реакции происходит изменение степеней окисления атомов, входящих в состав вещества, то такие реакции называют *окислительно-восстановительными*. Взаимодействия без изменения степеней окисления атомов, входящих в состав вещества, получили название *обменных реакций*. В данном разделе будут рассмотрены обменные и окислительно-восстановительные реакции, при этом основное внимание будет уделено реакциям, протекающим в растворах.

Глава 8

РАСТВОРЫ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Очень многие химические реакции, в том числе технически и жизненно важные, протекают в жидких растворах. *Растворами* называют однородные смеси переменного состава. *Растворителем* называют компонент, концентрация которого выше концентрации других компонентов. Растворитель сохраняет свое фазовое состояние при образовании растворов. В последние годы все более широкое применение находят неводные растворители, например пропиленкарбонат, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, ацетонитрил и уксусная кислота. Поскольку равновесие и кинетика реакций зависят от природы растворителя, процессы в растворах имеют свои особенности. Поэтому растворам посвящена отдельная глава. Способы выражения концентрации растворов были представлены в гл. 4 и прил. 1. Кроме растворов в настоящей главе рассмотрены дисперсные, в том числе коллоидные, системы и реакции обмена ионами между твердым телом и жидкостью (ионообменные реакции).

§ 8.1. Общие свойства растворов

Основные понятия. *Общими* называют свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ. Общие свойства также называют *коллигативными* (*коллективными*). Такие свойства могут проявляться в полной мере в идеальных растворах. *Идеальным* называют раствор, в котором не происходят химические реакции между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия между ком-

понентами одинаковые. Образование идеальных растворов не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H = 0$), и каждый компонент ведет себя в растворе независимо от других компонентов. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются лишь очень разбавленные растворы, т.е. растворы с очень низкой концентрацией растворенного вещества.

К общим свойствам растворов относятся:

- понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения;
- осмотическое давление.

Эти свойства проявляются в случае растворов нелетучих растворенных веществ, т.е. веществ, давлением паров которых можно пренебречь.

Закон Рауля. Молекулы нелетучего растворенного компонента раствора препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя. Французский ученый Р. Рауль открыл закон, согласно которому понижение давления насыщенного пара (Δp_A) растворителя А над раствором пропорционально мольной доле (x_B) растворенного нелетучего вещества В:

$$p_{A0} - p_A = \Delta p_A = p_{A0} x_B, \quad (8.1)$$

где p_{A0} , p_A — давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем и над раствором соответственно; Δp_A — разность между давлениями насыщенного пара растворителя над раствором p_A и растворителем p_{A0} .

Из уравнения (8.1) следует, что с увеличением содержания нелетучего растворенного компонента давление пара растворителя над раствором уменьшается. Из закона Рауля возникают два следствия.

Согласно *первому следствию из закона Рауля*: температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя. Это обусловлено тем, что давление насыщенного пара растворителя над раствором становится равным атмосферному давлению (условие кипения жидкости) при более высокой температуре, чем в случае чистого растворителя (рис. 8.1). Повышение температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$) пропорционально моляльной концентрации раствора (c_m):

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 c_m, \quad (8.2)$$

где K_3 — эбулиоскопическая постоянная растворителя.

Согласно *второму следствию из закона Рауля*: температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температуры замерзания (кристаллизации) чистого растворителя. Это обусловлено более низким давлением пара растворителя над раствором, чем над растворителем

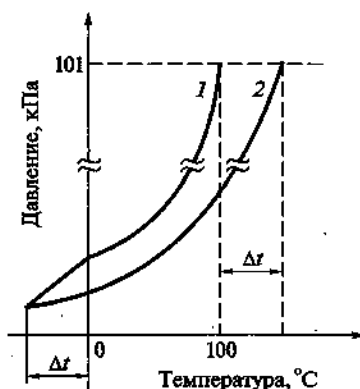


Рис. 8.1. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры над чистым растворителем (водой) (1) и над раствором нелетучего компонента (2)

Таблица 8.1. Эбулиоскопические и криоскопические постоянные некоторых растворителей

Постоянная растворителя, $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$	Растворитель			
	Вода	Этанол	Бензол	Тетрахлорметан
K_z	0,52	1,22	2,53	5,02
K_k	1,85	1,99	5,12	29,8

(см. рис. 8.1). Понижение температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$) пропорционально молярной концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k c_m, \quad (8.3)$$

где K_k — криоскопическая постоянная растворителя.

Значения K_z и K_k зависят от природы растворителя (табл. 8.1).

Используя уравнения (8.2) и (8.3), можно определить молярную массу вещества. Для этого экспериментально определяют повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания раствора. Если известна масса растворенного вещества m_B и растворителя m_A , то молярную массу растворенного вещества M_B определяют по формулам

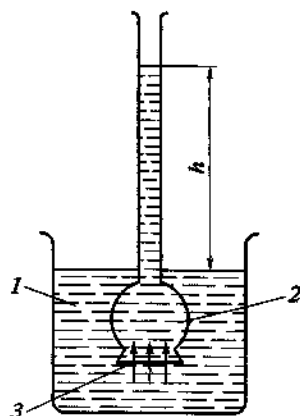
$$M_B = \frac{10^3 K_z}{\Delta T_{\text{кип}}} \frac{m_B}{m_A}, \quad M_B = \frac{10^3 K_k}{\Delta T_{\text{зам}}} \frac{m_B}{m_A}. \quad (8.4)$$

Более точные данные получают по измерению температуры замерзания.

Осмотическое давление. Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называют *осмосом*. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается высота его столба (рис. 8.2). Количественно осмос характеризуют *осмотическим давлением* (π), равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку. Осмотическое давление равно давлению столба раствора в осмометре высотой h (см. рис. 8.2). При равновесии внешнее давление уравновешивает осмотическое давление. В этом случае скорости прямого и обратного переходов молекул через полупроницаемую перегородку становятся одинаковыми. Если внешнее давление (p), приложенное к более концентрированному раствору, выше осмотического: $p > \pi$, то скорость перехода молекул растворителя из концентрированного раствора будет больше и растворитель будет переходить в разбавленный раствор (или чистый растворитель). Этот процесс, называемый *обратным осмосом*, используют для очистки природных и сточных вод, для получения питьевой воды из морской воды. Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и

Рис. 8.2. Схема осмометра:

1 — вода; 2 — раствор; 3 — полупроницаемая мембрана



температуры. Я. Вант-Гофф предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа:

$$\pi V = nRT \quad \text{или} \quad \pi = \frac{n}{V} RT,$$

откуда получаем уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT, \quad (8.5)$$

где π — осмотическое давление¹; c — молярная концентрация раствора.

Осмоз играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называют *изотоническими*. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то его называют *гипертоническим*; если ниже внутриклеточного — *гипотоническим*. Например, среднее осмотическое давление крови при температуре 36 °C равно 780 кПа.

Гипертонические растворы сахара (сироп) и соли (рассол) широко применяют для консервирования продуктов, так как они вызывают удаление воды из микроорганизмов.

Активность. Законы Рауля и Вант-Гоффа соблюдаются лишь в разбавленных растворах неэлектролитов. По мере повышения концентрации растворенного вещества возрастают отклонения от законов идеальных растворов. Эти отклонения обусловлены различного рода взаимодействиями между частицами растворенного вещества, а также между частицами растворенного вещества и растворителя. Учет влияния на свойства растворов этих взаимодействий очень сложен и не всегда практически осуществим. Поэтому было предложено сохранить для описания свойств растворов все общие закономерности, применимые к идеальным растворам, но вместо входящих в них концентраций компонентов ввести активности. Активность² a связана с концентрацией соотношением

$$a = \gamma c, \quad (8.6)$$

где γ — коэффициент активности, который формально учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе, приводящие к отклонению от свойств идеального раствора.

¹ Анализ единиц измерения показывает, что $1 \text{ Дж} \cdot \text{л}^{-1} = 1 \text{ кПа}$.

² В уравнениях, в которых активность находится под знаком натурального ($\ln$) или десятичного ($\lg$) логарифма, а также в уравнениях констант равновесия используют относительную (безразмерную) активность $\bar{a}$, равную $\bar{a} = a/(1 \text{ моль/м}^3)$ или $\bar{a} = a/(1 \text{ моль/л})$.

Коэффициент активности вычисляют по экспериментальным данным. Для этого измеряют какое-либо из свойств раствора (например, температуру кипения или температуру замерзания) и определяют коэффициент активности как отношение экспериментально полученного значения к теоретически рассчитанному по законам идеальных растворов, например:

$$\gamma = \frac{T_{\text{кип}}^{\text{эксп}}}{T_{\text{кип}}^{\text{теор}}} \quad (8.7)$$

Величины в числителе и знаменателе имеют одни и те же единицы измерения, поэтому коэффициент активности — безразмерная величина.

Кроме экспериментального определения разработаны теоретические методы расчета коэффициента активности. С некоторыми из них познакомимся далее.

Таким образом, общие свойства растворов выражаются законами Рауля и Вант-Гоффа. Для реальных растворов вместо концентрации используют активность.

- ?
- 8.1. Сформулируйте законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов.
 - 8.2. Какое давление называют осмотическим?
 - 8.3. В 1 л воды растворено 54 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Рассчитайте: а) изменение давления насыщенного пара над раствором Δp ($p_0 = 100$ кПа); б) изменение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$; в) изменение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$; г) осмотическое давление раствора при $T = 298$ К, учитывая, что $1 \text{ Дж/л} = 1 \text{ кПа}$.

§ 8.2. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями

Закон распределения. Если растворяют какое-либо вещество в двух несмешивающихся между собой жидкостях, то соблюдается *закон распределения Нернста — Шилова*, согласно которому при постоянной температуре соотношение равновесных концентраций растворяемого вещества в несмешивающихся жидкостях (фазах) в идеальной системе является величиной постоянной, независимой от общего количества компонентов:

$$K_{\text{расп}} = c_A/c_B \quad (8.8)$$

где $K_{\text{расп}}$ — коэффициент распределения; c_A , c_B — равновесные молярные концентрации растворяемого вещества в жидкостях (фазах) А и В.

Например, коэффициент распределения иода между этиловым спиртом и сероуглеродом равен 2,8 (18°C), между тетрахлорметаном и водой — 85 (25°C), между сероуглеродом и водой — 413 (18°C). Коэффициент распределения зависит от температуры и природы фаз. Закон распределения Нернста — Шилова неприменим к системам, в которых протекают химические реакции.

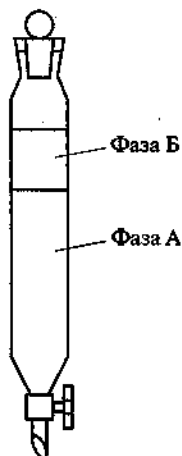
Экстракция. Закон распределения Нернста — Шилова лежит в основе метода экстракции (извлечения), согласно которому один из компонентов смесей (растворов) извлекают с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором. Для однократного разделения используют делительную воронку

Рис. 8.3. Делительная воронка для экстракции

(рис. 8.3), в которую наливают экстрагент и раствор с извлекаемым компонентом. После перемешивания (встряхивания) и расслоения жидкостей образуются две фазы. Нижняя фаза (фаза А) состоит из экстрагента с компонентом, извлеченным из верхней фазы (фазы Б) раствора, из которого удаляется компонент. Нижний слой с извлеченным компонентом сливают.

В промышленном масштабе экстракцию проводят методом противотока раствора и экстрагента. Экстракцию используют для разделения продуктов радиоактивного распада отработавших срок тепловыделяющих элементов атомных электростанций, извлечения редких металлов из руд в металлургии, выделения органических веществ из растительного сырья, разделения лекарственных препаратов.

Распределительная хроматография. Это — одна из разновидностей хроматографии (см. гл. 6), основанная на различии коэффициентов распределения веществ между неподвижной жидкой фазой, нанесенной в виде тонкого слоя на твердый носитель, и движущейся жидкостью (элюентом). Компоненты движущейся жидкости переходят в неподвижную жидкость при движении элюента вдоль хроматографической колонки. Сначала из колонки выходит чистый растворитель, не содержащий веществ, которые были растворены в нем перед поступлением в колонку. Затем в соответствии с законом распределения из колонки выходит растворитель, обогащенный сначала первым, затем вторым, третьим компонентом и т. д. Детекторы определяют количество каждого компонента в выходящем элюенте. Распределительную хроматографию широко используют для разделения и анализа компонентов жидких растворов.



- ? 8.4. Сформулируйте закон распределения Нерста — Шилова.
- 8.5. На основании приведенных в данном параграфе сведений укажите лучший экстрагент для иода.
- 8.6. Объясните: а) неограниченную растворимость толуола в бензоле; б) неограниченную растворимость воды в этиловом спирте; в) ограниченную растворимость воды в бензоле.

§ 8.3. Химические равновесия в растворах

Сольватация. Взаимодействие между молекулами и ионами растворимого вещества и молекулами растворителя (*сольватация*) может складываться из нескольких процессов, протекающих последовательно или одновременно: молекулярная диссоциация, образование сольватов, ионизация и электролитическая диссоциация. В зависимости от природы растворяющихся веществ число стадий может изменяться. Так, в случае ионных кристаллов стадии образования сольватов и электролитическая диссоциация совмещены.

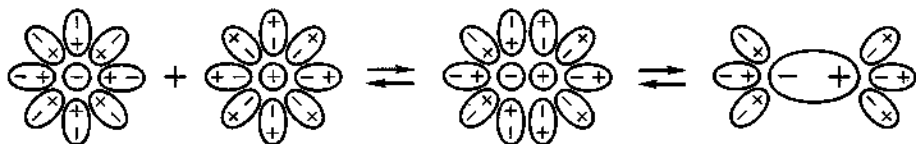
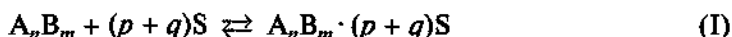
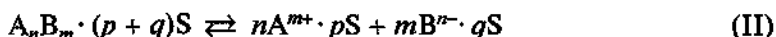


Рис. 8.4. Схема взаимодействия полярной молекулы растворимого вещества с полярными молекулами растворителя (сольватация)

В случае ассоциированных¹ веществ первой стадией является молекулярная диссоциация растворенного вещества. Процесс молекулярной диссоциации происходит вследствие химического взаимодействия между молекулами растворимого вещества A_nB_m и $(p + q)$ молекулами растворителя S с образованием сольватированной молекулы (сольвата): $A_nB_m \cdot (p + q)S$:



Образующийся сольват диссоциирует на сольватированные ионы (стадия электролитической диссоциации):

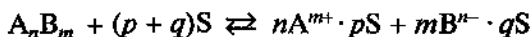


Схематично процесс сольватации на примере приведенных выше реакций представлен на рис. 8.4.

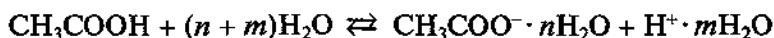
Процесс сольватации может остановиться на любой стадии.

Растворы неэлектролитов. Если процесс сольватации останавливается на стадии (I), то система представляет собой *раствор неэлектролита*. Ионы в растворе отсутствуют, и, следовательно, раствор не обладает ионной электрической проводимостью. Разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются законам идеальных растворов (законы Рауля, Вант-Гоффа; см. § 8.1). Примерами растворов неэлектролитов могут служить растворы кислорода и сахара в воде, углеводов в углеводородах.

Растворы электролитов. Если процесс сольватации протекает до стадии (II), то система является *раствором электролита*, т. е. имеет место электролитическая диссоциация с образованием ионов. Теория этого процесса была разработана С. Аррениусом. Уравнение электролитической диссоциации можно записать, не приводя промежуточные стадии, указав лишь начальные и конечные продукты реакции:



Например, процесс диссоциации уксусной кислоты в воде протекает следующим образом:

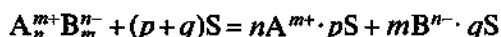


Особенностью сольватов как химических соединений является то, что коэффициенты n и m меняются в зависимости от концентрации, температуры и других параметров раствора. Поэтому приведенные формулы сольватов не отражают их истинного стехиометрического состава, и в уравнениях химиче-

¹ Ассоциацией называют объединение одинаковых молекул.

ских реакций сольватированные ионы обычно записывают следующим образом: $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ и $\text{H}^+(\text{aq})$, либо просто CH_3COO^- и H^+ .

При растворении ионного соединения процесс сольватации, в результате которого происходит электролитическая диссоциация, может протекать практически необратимо:



Часто в подобных уравнениях не указывают молекулы растворителя S, записывая уравнение в таком виде



Примерами растворов электролитов могут служить растворы щелочей, солей и неорганических кислот в воде, растворы ряда солей в жидком аммиаке и некоторых органических растворителях, например ацетонитриле.

Растворы электролитов являются ионными проводниками (проводниками второго рода). Для них наблюдаются отклонения от законов Рауля и Вант-Гоффа. Например, согласно закону Рауля при введении 0,1 моля вещества в 1 000 г воды температура замерзания раствора должна снизиться на 0,186 К, а фактически снижается на 0,318 К в случае раствора NaCl и на 0,52 К в случае раствора MgCl_2 . Я. Вант-Гофф ввел в уравнение (8.5) поправочный коэффициент i , называемый *изотоническим коэффициентом*, который позволяет использовать это уравнение для любых разбавленных растворов:

$$\pi = icRT. \quad (8.9)$$

Подстановка изотонического коэффициента в уравнения (8.1)–(8.3) позволяет применять их и для растворов электролитов. Изотонический коэффициент характеризует отклонение от законов идеальных растворов вследствие электролитической диссоциации электролитов.

Степень диссоциации электролитов. В растворах некоторых электролитов диссоциирует лишь часть молекул. Для количественной характеристики электролитической диссоциации было введено понятие степени диссоциации.

Отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита называют *степенью диссоциации* (α). По степени диссоциации в растворах все электролиты делят на две группы. К первой группе относят электролиты, степень диссоциации которых в растворах равна единице и почти не зависит от концентрации раствора; их называют *сильными электролитами*. Сильными электролитами являются водные растворы большинства солей, щелочей, а также некоторых кислот.

Электролиты, степень диссоциации которых в растворах меньше единицы и уменьшается с ростом концентрации, называют *слабыми электролитами*; к ним относят воду, ряд кислот, основания p -, d - и f -элементов. Между сильными и слабыми электролитами нет четкой границы. Одно и то же вещество в одном растворителе проявляет свойства сильного электролита, в другом — слабого. Например, хлорид лития и иодид натрия, имеющие ионную кристаллическую решетку, при растворении в воде ведут себя как типичные сильные электролиты, при растворении в ацетоне или уксусной кислоте эти вещества

являются слабыми электролитами со степенью диссоциации в растворе меньше единицы.

Подробнее слабые и сильные электролиты будут рассмотрены в § 8.4.

Изменение энтальпии и энтропии системы при растворении. Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса.

1. Разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах (в том числе и связей в кристаллах), требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет¹: $\Delta H_1 > 0$.

2. Химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых соединений — сольватов (или гидратов) и сопровождающееся выделением энергии. Энтальпия системы при этом уменьшается: $\Delta H_2 < 0$.

3. Самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет: $\Delta H_3 > 0$.

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение). Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия ΔH_1 , затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Если растворяются кристаллические вещества, разрушение решетки требует значительной затраты энергии. Поэтому растворение твердых веществ в воде часто проходит с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и является эндотермическим процессом.

Теплота растворения, отнесенная к одному моль растворенного вещества, зависит от содержания растворителя (m). Так, например, теплота растворения нитрата аммония NH_4NO_3 в воде изменяется следующим образом:

m , г H_2O на 1 моль соли.....	100	1 000	10 000	∞
ΔH_{298}° , кДж/моль	18,16	24,31	25,75	25,77

Аналогичные данные для серной кислоты H_2SO_4 :

m , г H_2O на 1 моль кислоты.....	100	1 000	10 000	∞
ΔH_{298}° , кДж/моль	-53,39	-73,41	-76,96	-96,19

Растворение протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$) вплоть до насыщения раствора. При этом тепловой эффект процесса растворения (ΔH) и изменение энтропии при растворении (ΔS) могут быть и положительными, и отрицательными (процесс не может протекать самопроизвольно, только если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$; см. гл. 5).

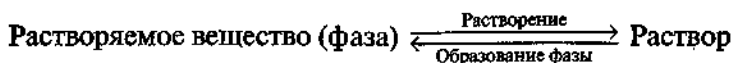
Растворение газов в воде идет с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и с убылью энтропии ($\Delta S < 0$). Согласно уравнению (5.12) самопроизвольному течению процесса растворения газов в воде способствуют низкие температуры. Чем выше температура, тем более вероятно, что величина $T\Delta S$ достигнет значе-

¹ Здесь и далее предполагаем, что растворение протекает в изобарно-изотермических условиях.

ния ΔH , а равенство $\Delta H = T\Delta S$ отвечает равновесию процесса растворения ($\Delta G = 0$), т. е. насыщению раствора.

Растворение кристаллических веществ часто идет с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и обычно сопровождается ростом энтропии ($\Delta S > 0$). Согласно уравнению (5.12) самопроизвольному течению процесса растворения кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры. При низких температурах возможно, что величина $T\Delta S$ не достигнет значения ΔH и энергия Гиббса процесса будет положительная ($\Delta G > 0$).

Растворимость. При растворении вещества может возникать равновесие, при котором скорость растворения фазы равна скорости ее образования:



При равновесии изменение энергии Гиббса системы равно нулю ($\Delta G_T = 0$). Раствор, в котором устанавливается равновесие между растворением и образованием (осаждением, кристаллизацией, выделением) вещества, называют *насыщенным*, а концентрацию такого раствора — *растворимостью* (c_p).

Поскольку растворение газов — процесс экзотермический, растворимость газов уменьшается с ростом температуры. Растворимость газов в жидкости пропорциональна их парциальному давлению над жидкостью (*закон Генри*). Поскольку большинство твердых веществ растворяется с поглощением теплоты, их растворимость возрастает с увеличением температуры (рис. 8.5), однако растворимость некоторых солей, например состава $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, снижается с увеличением температуры. На растворимость оказывает влияние природа растворителя. Для органических соединений применимо правило, согласно которому вещество лучше растворяется в таких растворителях, которые химически ему подобны, например углеводороды в углеводородных растворителях, полярные вещества в полярных растворителях.

♦ **Теории кислот и оснований.** Кислотно-основные взаимодействия широко распространены в природе и технике, поэтому давно привлекали вни-

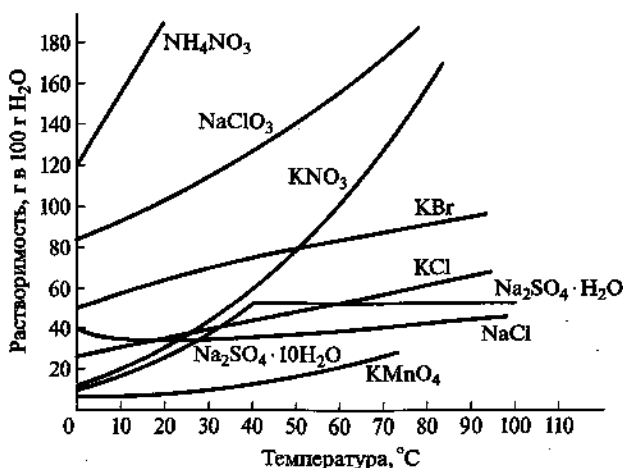


Рис. 8.5. Зависимость растворимости некоторых соединений от температуры

мание ученых, предложивших несколько теорий этих процессов. В последние годы было показано, что большинство теорий не противоречат друг другу, но имеют различные области применения. Наиболее известны теория, основанная на механизме электролитической диссоциации, протонная и электронная теории кислот и оснований.

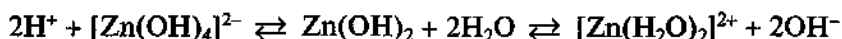
Согласно *теории электролитической диссоциации*, применимой к водным растворам: *кислотой* является электролит, который диссоциирует с образованием ионов H^+ . Сильные кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и др.) диссоциируют практически полностью; в случае слабых кислот диссоциирована лишь часть молекул. О силе кислот можно судить по константе диссоциации. Чем больше константа диссоциации, тем более диссоциирована кислота.

Электролит, диссоциирующий с образованием ионов OH^- , называют *основанием*. Сильные основания ($LiOH$, $NaOH$, KOH и др.) диссоциируют полностью, в случае слабых оснований диссоциирована лишь часть молекул.

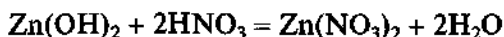
Существуют электролиты, которые могут диссоциировать и как кислоты, и как основания:



Такие электролиты называют *амфотерными*. Амфотерность электролитов объясняется малым различием прочности связей $R-H$ и $O-H$. Примером амфотерного электролита может быть гидроксид цинка:



При взаимодействии гидроксида цинка, например, с азотной кислотой образуется нитрат цинка:



при взаимодействии с гидроксидом калия — цинкат калия:



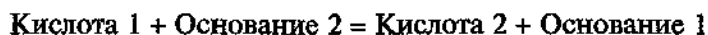
К амфотерным электролитам также относятся гидроксиды алюминия $Al(OH)_3$, свинца(II) $Pb(OH)_2$, олова(II) $Sn(OH)_2$ и др.

Теория электролитической диссоциации неприменима к взаимодействиям, не сопровождающимся диссоциацией на ионы. Например, аммиак, реагируя с безводным фторидом водорода, образует соль фторид аммония $NH_3 + HF = NH_4F$. Аммиак, не имея в своем составе гидроксидной группы, ведет себя как основание.

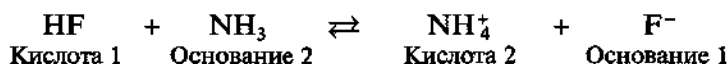
В 1923 г. Д. Бренстедом была предложена *протонная теория кислот и оснований*, применимая как к водным, так и к неводным средам. Согласно протонной теории: *кислоту* считают донором протонов, *основание* — акцептором протонов. При взаимодействии кислота отдает протон, а основание принимает протон. Превращение основания в кислоту и кислоты в основание можно описать схемой:



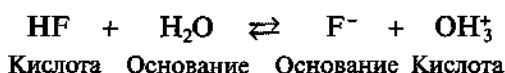
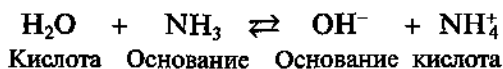
Основание и кислоту, связанные таким образом, называют *сопряженными*. Взаимодействие между кислотой и основанием согласно протонной теории можно представить следующим образом:



Например, реакцию аммиака и фторида водорода описывает уравнение



В этом уравнении кислоте HF соответствует сопряженное основание F^- , основанию NH_3 — сопряженная кислота NH_4^+ . В зависимости от партнера то или иное вещество может быть либо кислотой, либо основанием. Например, вода по отношению к аммиаку является кислотой, а по отношению к фтороводороду — основанием:



Кисотно-основные свойства согласно протонной теории количественно характеризуют *протонным сродством* — энергией, которая выделяется при присоединении протона к молекуле или иону. Роль основания играет тот партнер, протонное сродство которого выше. В рассмотренных примерах вода имеет более высокое протонное сродство, чем фтороводород, но меньшее, чем аммиак¹.

В 1924 г. Дж. Льюис выдвинул и обосновал *электронную теорию кислот и оснований*, согласно которой *кислота* является акцептором, а *основание* — донором электронов. Если в состав кислоты входит атом водорода, то ее называют *водородной*. Кислота может и не содержать атома водорода, такую кислоту называют *апротонной*. Взаимодействие кислоты и основания по Льюису приводит к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:

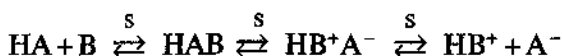


Электронная теория охватывает более широкий круг соединений, чем протонная теория².

¹ Наиболее сильными протонными кислотами (суперкислотами) являются HClO_4 , HSO_3Cl , HSO_3F и HSO_3CF_3 .

² К кислотно-основным можно отнести и взаимодействия между комплексообразователем (кислотой) и лигандами (основаниями) (см. § 3.4) и образование водородной связи (см. § 3.2).

В соответствии с современной теорией равновесия в растворах взаимодействие кислоты НА и основания В можно представить как совокупность нескольких последовательных стадий:



где S — растворитель.

Процесс кислотно-основного взаимодействия может остановиться на любой стадии приведенной схемы. В результате взаимодействия могут образоваться как молекулы НАВ или ионизированный комплекс НВ⁺А⁻ и раствор неэлектролита, так и ионы НВ⁺ и А⁻ и раствор электролита.

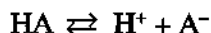
Таким образом, в растворах протекает сольватация, в результате которой может произойти электролитическая диссоциация. Процессы растворения сопровождаются энергетическими эффектами. Кислотно-основные взаимодействия объясняют либо на основе теории электролитической диссоциации, либо на основе протонной или электронной теорий.

- ?
- 8.6. Чем отличаются растворы электролитов и неэлектролитов?
 - 8.7. Осмотическое давление крови при температуре 36 °С равно 780 кПа. В медицине используют физиологический раствор, изотонический с кровью. Рассчитайте молярную концентрацию и массовую долю (%) хлорида натрия в этом растворе при условии полной диссоциации соли.
 - 8.8. Сформулируйте определение кислоты с позиции теорий Аррениуса, Бренстеда и Льюиса.
 - 8.9. Как изменится энтропия системы при растворении в воде кристаллического сульфата натрия Na₂SO₄ и газообразного оксида углерода(IV) CO₂?

§ 8.4. Водные растворы электролитов

Вода является растворителем для многих веществ. Это обусловлено полярным характером молекул воды и их способностью образовывать химические связи с другими молекулами. Учитывая широкое распространение водных растворов электролитов и их большую важность для науки и техники, рассмотрим водные растворы более подробно.

Слабые электролиты. Константа диссоциации. В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо и, следовательно, к нему может быть применен закон действующих масс. Так, для процесса диссоциации кислоты



константа равновесия¹ K_c равна

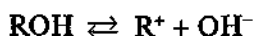
$$K_c = K_d = \frac{[\text{Н}^+][\text{А}^-]}{[\text{НА}]}. \quad (8.10a)$$

¹ В уравнениях (8.10a) и (8.10б), как и в других уравнениях для константы равновесия, равновесные концентрации являются относительными (безразмерными)

Константу равновесия процесса диссоциации называют *константой диссоциации* K_d . Например, константа диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH равна

$$K_d = \frac{[\bar{\text{H}}^+][\overline{\text{CH}_3\text{COO}}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

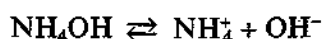
Для процесса диссоциации слабого основания



константа равновесия, называемая константой диссоциации основания, равна

$$K_d = \frac{[\bar{\text{R}}^+][\overline{\text{OH}}^-]}{[\text{ROH}]} \quad (8.106)$$

Например, константа диссоциации гидроксида аммония



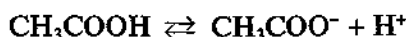
равна

$$K_d = \frac{[\overline{\text{NH}_4^+}][\overline{\text{OH}}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Константа диссоциации зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, а также от температуры и не зависит от концентрации раствора. Кривая зависимости константы диссоциации многих электролитов от температуры проходит через максимум.

Константа диссоциации характеризует прочность молекул в данном растворе. Чем меньше константа диссоциации в данном растворителе, тем слабее диссоциирует электролит и тем, следовательно, устойчивее его молекулы.

Степень диссоциации α изменяется в зависимости от концентрации раствора. Рассмотрим зависимость степени диссоциации от концентрации слабого электролита на примере уксусной кислоты:



Принимая исходную концентрацию кислоты равной c , а степень диссоциации — α , получаем, что концентрация молекул кислоты, которые диссоциированы, равна αc . При диссоциации одной молекулы кислоты образуется по одному иону H^+ и CH_3COO^- , поэтому их концентрации будут равны αc . Концентрация молекул кислоты, оставшихся в недиссоциированном состоянии, равна $c - \alpha c = c(1 - \alpha)$. Подставив значения равновесных концентраций ионов и кислоты в уравнение (8.10а), получим

$$K_d = \frac{\alpha^2 \bar{c}}{\bar{c}(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \quad (8.11)$$

где $V = 1/\bar{c}$.

Уравнение (8.11) было получено В. Оствальдом и называется *законом Оствальда*. Уравнение (8.11) можно представить в виде

$$\frac{\bar{c}}{K_d} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2}.$$

Из этого уравнения следует, что с уменьшением соотношения $\bar{c}/K_d$ степень диссоциации электролита растет; например:

$\bar{c}/K_d$	10^3	$4 \cdot 10^2$	10^2	10^1	10^0	10^{-1}
α	0,03	0,05	0,1	0,3	0,61	0,9

Если $\alpha \ll 1$, то уравнение (8.11) упрощается:

$$K_d \approx \alpha^2 \bar{c}, \quad (8.12a)$$

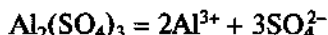
$$\alpha \approx \sqrt{K_d / \bar{c}}. \quad (8.12b)$$

Уравнение (8.12b) называют *законом разбавления Оствальда*. Из этого уравнения следует, что степень диссоциации уменьшается с увеличением концентрации слабого электролита. Аналогичное уравнение можно получить для слабого основания.

Многоосновные слабые кислоты и многокислотные слабые основания диссоциируют ступенчато, причем константа диссоциации по каждой последующей ступени всегда на несколько порядков ниже, чем по предыдущей (см. прил. 3).

Сильные электролиты. Многие свойства растворов, такие как осмотическое давление, температура кипения, температура замерзания, давление насыщенного пара, зависят как от концентрации раствора, т. е. от числа растворенных в нем частиц, так и от взаимного влияния этих частиц друг на друга. Степень взаимодействия частиц в растворе тем выше, чем больше плотность их зарядов и чем меньше среднее расстояние между ними.

В растворах слабых электролитов взаимодействие ионов друг с другом относительно невелико вследствие их незначительной концентрации. Сильные электролиты в растворах диссоциированы практически полностью. На это указывает знак равенства (=) в уравнении реакции, а не обратимости ($\rightleftharpoons$); например:



В растворах сильных электролитов в результате их полной диссоциации концентрация ионов велика. Поэтому свойства таких растворов существенно зависят от степени взаимодействия входящих в их состав ионов как друг с другом, так и с полярными молекулами растворителя. Взаимодействие ионов в растворах сильных электролитов приводит к тому, что катионы и анионы

испытывают взаимное притяжение, а одноименно заряженные ионы отталкиваются друг от друга. Поэтому в растворе каждый произвольно выбранный ион окружен (в среднем во времени) преимущественно противоположно заряженными ионами, как, например, в ионных кристаллах.

Энергия теплового движения ионов в жидких растворах значительно выше, чем в кристаллах. Поэтому ионы, взаимодействующие с выбранным центральным ионом, располагаются вокруг него не в виде кристаллической решетки, а в виде сферы, которую называют *ионной атмосферой* (рис. 8.6). В состав ионной атмосферы входят катионы и анионы, но преобладают ионы, противоположные по знаку заряду центрального иона. Суммарный заряд ионной атмосферы равен заряду центрального иона и противоположен ему по знаку. Все ионы в растворе равноправны, поэтому каждый из них является центральным ионом и одновременно входит в состав ионной атмосферы другого иона. За счет теплового движения ионы, входящие в состав ионной атмосферы, постоянно меняются местами с ионами, находящимися за ее пределами, т. е. ионная атмосфера имеет статистический характер.

Понятие «ионная атмосфера», введенное П. Дебаем и Э. Хюккелем, позволило значительно упростить расчеты, связанные с процессами, протекающими в растворах сильных электролитов. Вместо практически недоступного расчета энергии взаимодействия многих отдельных ионов все основные параметры раствора выражают как функцию суммарного взаимодействия входящих в его состав ионов с их ионными атмосферами. Энергия этого взаимодействия зависит от плотности заряда ионной атмосферы и ее среднего радиуса. С увеличением концентрации раствора электролита плотность заряда ионной атмосферы растет, а ее средний радиус уменьшается, что повышает энергию взаимодействия центральных ионов с их ионными атмосферами.

С ростом концентрации электролита более сильное влияние на свойства раствора начинает оказывать процесс образования гидратов. В результате процесса гидратации изменяются размеры растворенных частиц, плотность их заряда, а также вязкость всего раствора в целом. С увеличением концентрации раствора электролита уменьшается среднее расстояние между противоположно заряженными ионами. При этом растет вероятность образования длительно существующих ионных пар, так называемых *ионных двойников*, основное отличие которых от молекул заключается в большей длине связи и наличии взаимодействующих с ионной парой молекул растворителя.

Таким образом, при увеличении концентрации раствора электролита более важную роль во взаимодействии между растворенными частицами начинают играть близкодействующие силы химической связи. Природа и энергия этих сил зависит от специфических свойств взаимодействующих частиц. Поэтому с ростом концентрации увеличивается различие в свойствах растворов электролитов одинаковой концентрации, но разного химического состава.

Активность электролитов в водных растворах. Как указывалось в § 8.1, для примене-

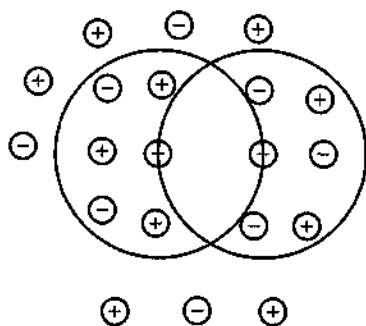


Рис. 8.6. Модель ионной атмосферы

ния законов идеальных растворов к реальным системам была введена активность a (см. уравнение (8.6)).

Метод вычисления коэффициента активности γ по экспериментальным данным (см. уравнение (8.7)) позволяет определить лишь средние коэффициенты активности электролита. В настоящее время не существует методов экспериментального определения коэффициентов активности отдельных ионов. При необходимости расчета этих величин обычно принимают, что *средний коэффициент активности* электролита ($\gamma_{\pm}$) представляет собой среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов. Так, для электролита A_nB_m :

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma_{A^{n+}}^n \gamma_{B^{m-}}^m}. \quad (8.13)$$

Например, для раствора хлорида калия KCl:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{K^+} \gamma_{Cl^-}},$$

для раствора сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[5]{\gamma_{Al^{3+}}^2 \gamma_{SO_4^{2-}}^3}.$$

Коэффициенты активности зависят от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации раствора (табл. 8.2), а также от температуры.

Коэффициенты активности меняются в очень широких интервалах (см. табл. 8.2): в области разбавленных растворов они стремятся к единице, в то время как в области высоконцентрированных растворов они могут достигать единиц, десятков и даже сотен. В области разбавленных (менее 0,1 моль/л) растворов коэффициенты активности зависят главным образом от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе, и мало зависят от при-

Таблица 8.2. Коэффициенты активности некоторых электролитов в растворах при температуре 298 К

Концентрация, моль в 1000 г H ₂ O	Коэффициент активности электролита						
	NaCl	KCl	NaOH	KOH	HCl	H ₂ SO ₄	CaCl ₂
0,001	0,965	0,966	0,966	0,966	0,966	0,830	0,840
0,01	0,874	0,901	0,900	0,900	0,904	0,544	0,580
0,1	0,778	0,769	0,776	0,766	0,796	0,265	0,518
0,5	0,681	0,651	0,693	0,712	0,758	0,156	0,448
1,0	0,657	0,607	0,679	0,735	0,809	0,132	0,500
2,0	0,668	0,576	0,700	0,683	1,010	0,128	0,792
5,0	0,874	—	1,060	1,670	2,380	0,208	0,890

Таблица 8.3. Коэффициенты активности ионов в водных растворах в зависимости от зарядов ионов и ионной силы растворов при температуре 298 К

Ионы	Ионная сила раствора					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

роды растворенных веществ. Эта закономерность известна в теории растворов под названием *правила ионной силы*. Согласно этому правилу ионы одинакового заряда независимо от их природы в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности.

Ионной силой (I) раствора называют полусумму произведений концентраций ($\bar{c}_i$) всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда (z_i):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \bar{c}_i z_i^2. \quad (8.14)$$

Правило ионной силы позволяет рассчитать коэффициенты активности отдельных ионов в разбавленных растворах. Коэффициенты активности ионов уменьшаются с увеличением ионной силы растворов и заряда ионов (табл. 8.3).

Коэффициенты активности сами по себе не раскрывают природы процессов, протекающих в реальных системах. Они позволяют, используя простейшие соотношения, быстро и легко рассчитать реальные свойства растворов. Исходя из этого в дальнейшем для расчета константы равновесия любого обратимого процесса, протекающего в растворе, вместо концентраций будем использовать соответствующие активности.

Так, для обратимого процесса



отражающего, например, диссоциацию слабого электролита в растворе в присутствии сильного электролита, константа равновесия будет равна

$$K_d = \frac{\bar{a}_{A^{m+}}^n \bar{a}_{B^{n-}}^m}{\bar{a}_{A_n B_m}}. \quad (8.15)$$

Таким образом, поведение растворов слабых электролитов описывается законом Оствальда, а разбавленных растворов сильных электролитов — моделью ионной атмосферы Дебая — Хюккеля. Общая теория растворов электролитов, охватывающая все виды растворов электролитов и весь диапазон концентраций, до сих пор не создана.

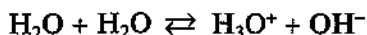
? 8.10. Рассчитайте, используя данные прил. 3, концентрацию ионов водорода в 0,1 М растворе уксусной кислоты CH_3COOH .

- 8.11. Сформулируйте основные понятия модели растворов сильных электролитов Дебая—Хюккеля.
- 8.12. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль/л CaCl_2 и 0,01 моль/л KCl . Определите активности ионов K^+ , Cl^- и Ca^{2+} в этом растворе.

§ 8.5. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель

Ионное произведение воды. Тщательно очищенная от посторонних примесей вода обладает определенной, хотя и незначительной, электрической проводимостью, заметно возрастающей с повышением температуры. Так, при температуре 273 К удельная электрическая проводимость воды составляет $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при 289 К — $6,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Наличие электрической проводимости может быть объяснено только тем, что молекулы воды частично распадаются на ионы, т.е. вода является слабым электролитом. Процесс диссоциации воды может быть описан уравнением



Этот процесс называют *самоионизацией*, или *автопротолизом*.

Уравнение диссоциации воды часто записывают в более простом виде:



Константа диссоциации воды может быть вычислена по уравнению

$$K_d = \frac{\bar{a}_{\text{H}^+} \bar{a}_{\text{OH}^-}}{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8.16)$$

Учитывая, что при комнатной температуре на ионы распадается лишь одна из примерно 10^8 молекул воды, активности ионов в уравнении могут быть заменены их концентрациями, а концентрацию нераспавшихся молекул воды можно считать равной общей концентрации молекул воды.

Найдем общую концентрацию молекул воды в 1 л воды. Для этого разделим массу 1 л воды на молярную массу H_2O : $1000 \text{ г} : 18 \text{ г/моль} = 55,56 \text{ моль}$. Относительная (безразмерная) концентрация молекул воды составит

$$[\overline{\text{H}_2\text{O}}] = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{1 \text{ моль/л}} = \frac{55,56 \text{ моль/л}}{1 \text{ моль/л}} = 55,56.$$

Считая эту величину постоянной, уравнение (8.16) можно записать в следующем виде:

$$[\overline{\text{H}^+}] [\overline{\text{OH}^-}] = 55,56 K_d = K_w, \quad (8.17a)$$

где K_w — *ионное произведение воды*.

В соответствии с уравнением диссоциации воды концентрации ионов H^+ и OH^- в воде одинаковые, их можно определить, зная ионное произведение

воды. При температуре 295 К ионное произведение воды равно 10^{-14} . Отсюда относительные (отнесенные к 1 моль/л) концентрации ионов равны

$$[\overline{\text{H}^+}] = [\overline{\text{OH}^-}] = \sqrt{K_b} = 10^{-7}.$$

Диссоциация воды — процесс эндотермический, поэтому константа K_b сильно зависит от температуры. Зависимость ионного произведения воды и концентраций ионов H^+ и OH^- от температуры приведена ниже:

$T, \text{K} \dots\dots\dots$	273	293	298	323	353	373
$K_b \dots\dots\dots$	$0,11 \cdot 10^{-14}$	$0,68 \cdot 10^{-14}$	$1,11 \cdot 10^{-14}$	$5,55 \cdot 10^{-14}$	$25,1 \cdot 10^{-14}$	$55,0 \cdot 10^{-14}$
$\bar{c}_{\text{H}^+} = \bar{c}_{\text{OH}^-} \dots\dots\dots$	$0,34 \cdot 10^{-14}$	$0,78 \cdot 10^{-14}$	$1,05 \cdot 10^{-14}$	$2,44 \cdot 10^{-14}$	$5,02 \cdot 10^{-14}$	$7,4 \cdot 10^{-14}$

При расчетах, связанных с растворами сильных электролитов, используют не концентрации, а активности ионов:

$$\bar{a}_{\text{H}^+} \bar{a}_{\text{OH}^-} = K_b. \quad (8.176)$$

Как всякая константа равновесия, константа K_b не зависит от активностей ионов H^+ и OH^- в растворе. Так, если в воду добавить кислоту, активность ионов H^+ резко возрастает. Тогда за счет подавления диссоциации воды равновесие этого процесса сместится влево и активность ионов OH^- в растворе уменьшится, но ионное произведение воды останется неизменным.

Таким образом, в водных растворах активности ионов H^+ и OH^- при постоянной температуре связаны между собой. Достаточно указать активность одного из них, чтобы определить активность другого, пользуясь выражением (8.176).

Водородный показатель (рН). В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- — носителями основных свойств. Поэтому раствор будет:

- *нейтральным*, если $\bar{a}_{\text{H}^+} = \bar{a}_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_b}$;
- *кислотным*, если $\bar{a}_{\text{H}^+} > \bar{a}_{\text{OH}^-}$;
- *основным*, если $\bar{a}_{\text{H}^+} < \bar{a}_{\text{OH}^-}$.

Для характеристики кислотности (основности) среды введен специальный параметр — водородный показатель.

Водородным показателем (рН), называют взятый с обратным знаком десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg \bar{a}_{\text{H}^+}. \quad (8.18)$$

Водородный показатель определяет характер реакции раствора. Например, при температуре 295 К реакция (среда) раствора нейтральная при рН 7 ($\bar{a}_{\text{H}^+} = 10^{-7}$). При рН < 7 ($\bar{a}_{\text{H}^+} > 10^{-7}$) реакция раствора кислотная, при рН > 7 ($\bar{a}_{\text{H}^+} < 10^{-7}$) — основная. Значение рН 7 соответствует нейтральному раствору только при температуре 295 К (22 °С). В зависимости от температуры изменяются значения K_b (см. выше) и концентрация ионов H^+ в нейтральном растворе. Так, при температуре 353 К ионное произведение воды составляет $K_b = 25,1 \cdot 10^{-14}$ и в нейтральном растворе активность ионов водорода равна $\bar{a}_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{-7}$, рН 6,3. В дальнейшем процессы будем рассматривать в основ-

ном при температуре 295—298 К. При этих условиях рН нейтрального раствора равен или близок к 7,0.

По уравнению (8.176) можно по известным активностям ионов H^+ рассчитать активность ионов OH^- :

$$\bar{a}_{OH^-} = K_b / \bar{a}_{H^+} \quad (8.19)$$

По аналогии с водородным показателем введен показатель рОН:

$$pOH = -\lg \bar{a}_{OH^-} \quad (8.20)$$

и показатель pK_b , равный

$$pK_b = -\lg K_b \quad (8.21)$$

Из уравнений (8.176)—(8.21) следует

$$pK_b = pH + pOH \quad (8.22)$$

Таким образом, зная значение рОН, можно легко рассчитать рН, и наоборот, по известному значению рН легко определить рОН.

Водородный показатель имеет важное значение для понимания большинства процессов, протекающих в жидкой фазе, так как ионы H^+ и OH^- непосредственно участвуют во многих из этих процессов. Кроме того, эти ионы являются гомогенными катализаторами многих реакций. Величина рН может служить критерием силы кислоты или основания. В ряду кислот более сильной будет та, для которой при одинаковой молярной концентрации активность ионов H^+ выше (рН ниже). Так, значения рН 0,1 М растворов уксусной и соляной кислот будут равны 2,87 и 1,088 соответственно. Для оснований подобная зависимость имеет обратный характер.

Водородный показатель различных жидкостей человеческого организма изменяется в широком диапазоне. Так, в норме рН сыворотки крови равен $7,40 \pm 0,05$, слез $7,4 \pm 0,1$, кожи 6,2—7,5, слюны 6,35—6,85, желудочного сока 0,9—1,1. Отклонение рН от нормальных значений приводит к расстройству деятельности организма. Существенное влияние на урожайность оказывает рН почвы, на экологию водоема — рН воды.

Расчет рН слабых и сильных кислот и оснований. При расчете рН слабых электролитов обычно принимают, что $a_{H^+} \approx [H^+]$. В этом случае

$$pH \approx -\lg [\bar{H}^+]. \quad (8.23)$$

Концентрацию ионов водорода в растворе слабых кислот определяют по уравнению Оствальда (8.11) или (8.12а), (8.126):

$$[\bar{H}^+] = \alpha \bar{c} = \sqrt{K_a \bar{c}}.$$

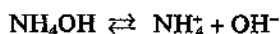
Аналогично определяют концентрацию ионов гидроксида:

$$[\overline{OH}^-] = \alpha \bar{c} = \sqrt{K_b \bar{c}}.$$

Значения рН в этом случае находят по уравнению (8.22).

Пример 8.1. Определите концентрацию ионов OH^- в 0,01 М растворе NH_4OH . Рассчитайте pH этого раствора при температуре 295 К.

Решение. Гидроксид аммония — слабый электролит и диссоциирует обратимо:



В соответствии с законом Оствальда степень диссоциации α равна

$$\alpha = \sqrt{K_a / \bar{c}}.$$

Подставляя значение K_a из прил. 3, получаем

$$\alpha = \sqrt{18 \cdot 10^{-5} : 0,01} = \sqrt{18 \cdot 10^{-4}} = 4,24 \cdot 10^{-2}.$$

Равновесная концентрация ионов OH^- равна

$$[\overline{\text{OH}^-}] = \alpha \bar{c} = 4,24 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4,24 \cdot 10^{-4}.$$

Водородный показатель равен

$$\text{pH} = \text{p}K_b - \text{pOH}.$$

Можно считать, что в растворе слабого электролита активность ионов равна их концентрации. Тогда

$$\text{pOH} = -\lg [\overline{\text{OH}^-}] = -\lg (4,24 \cdot 10^{-4}) = 3,37.$$

Следовательно, $\text{pH} = 14 - 3,37 = 10,63$.

Расчет pH сильной кислоты проводят по уравнениям (8.18), (8.20) и (8.22). Для этого необходимо определить ионную силу по уравнению (8.14) и коэффициент активности ионов водорода или ионов гидроксида по табл. 8.3.

Пример 8.2. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,01 моль/л HCl и 0,01 моль/л CaCl_2 .

Решение. Поскольку соединения HCl и CaCl_2 — сильные электролиты, они диссоциируют полностью:



Соответственно, pH раствора определяем по формуле

$$\text{pH} = -\lg \bar{a}_{\text{H}^+} = -\lg \{ \gamma_{\text{H}^+} [\overline{\text{H}^+}] \}.$$

Для расчета коэффициента активности γ_{H^+} необходимо определить ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \bar{c}_i z_i^2 = \frac{1}{2} (\bar{c}_{\text{Ca}^{2+}} z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + \bar{c}_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2 + \bar{c}_{\text{H}^+} z_{\text{H}^+}^2) = \frac{1}{2} [0,01 \cdot 4 + (0,01 + 0,02) \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2] = 0,04.$$

На основании данных табл. 8.3 путем интерполяции находим $\gamma_{\text{H}^+} = 0,86$; следовательно:

$$\text{pH} = -\lg (0,86 \cdot 0,01) = 2,07.$$

Кислотно-основные индикаторы. Кислотно-основными индикаторами, или просто — индикаторами, называют вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений pH раствора. Индикаторами могут быть слабые органические кислоты (HInd) и основания (IndOH), молекулы и ионы которых имеют разную окраску.

Будучи введенными в исследуемый раствор индикаторы диссоциируют по одному из следующих уравнений:



Поскольку процесс диссоциации слабых электролитов обратим, положение равновесия в системах (I) и (II) зависит от кислотности исследуемого раствора. В кислотных растворах индикаторы, представляющие собой слабые кислоты, в соответствии с принципом Ле Шателье находятся преимущественно в виде молекул, и окраска раствора соответствует молекулярной форме индикатора HInd. Индикаторы, являющиеся слабыми основаниями, в растворах кислот, напротив, будут находиться в ионной форме Ind⁺, которая обуславливает окраску раствора.

Константу диссоциации кислотного индикатора запишем в виде

$$K_d = \frac{\bar{a}_{\text{H}^+} \bar{a}_{\text{Ind}^-}}{\bar{a}_{\text{HInd}}} \text{ или } \frac{\bar{a}_{\text{Ind}^-}}{\bar{a}_{\text{HInd}}} = \frac{K_d}{\bar{a}_{\text{H}^+}}.$$

Как видно:

- $\bar{a}_{\text{Ind}^-} > \bar{a}_{\text{HInd}}$ при $K_d > \bar{a}_{\text{H}^+}$ (раствор имеет окраску иона);
- $\bar{a}_{\text{Ind}^-} < \bar{a}_{\text{HInd}}$ при $K_d < \bar{a}_{\text{H}^+}$ (раствор имеет окраску недиссоциированной кислоты);
- $\bar{a}_{\text{Ind}^-} = \bar{a}_{\text{HInd}}$ при $K_d = \bar{a}_{\text{H}^+}$ (происходит смена окраски).

Некоторые наиболее распространенные индикаторы указаны в табл. 8.4.

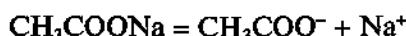
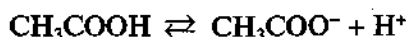
Таблица 8.4. Характерная окраска и области перехода окраски ряда индикаторов

Индикатор	Область pH перехода окраски	Окраска	
		в более кислотном растворе	в более щелочном растворе
Пикриновая кислота	0—2,0	Бесцветная	Желтая
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Красная	Желтая
Метиловый красный	4,2—6,3	Красная	Желтая
Лакмус	6,0—8,0	Красная	Синяя
Феноловый красный	6,8—8,4	Желтая	Красная
Фенолфталеин	8,2—10,0	Бесцветная	Малиновая
Ализариновый желтый	10,1—12,1	Желтая	Оранжевая

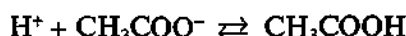
Окраска универсального индикатора (смеси индикаторов) изменяется от красной (рН < 3,4) через оранжевую (рН 3,4—4,7), желтую (рН 4,7—6,2), зеленую (рН 6,2—7,2), голубую (7,2—8,5) до фиолетовой (рН > 8,5).

Созданы специальные приборы — рН-метры, с помощью которых можно определить рН растворов в диапазоне от 0 до 14 с точностью до 0,01 единицы рН.

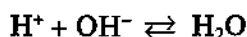
Буферные растворы. Растворы, рН которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называют *буферными*. Они обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$, или слабое основание и его соль, например $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:



При добавлении сильной кислоты в раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту



При добавлении основания в раствор гидроксид-ионы связываются в слабый электролит (H_2O):



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость рН.

Константа диссоциации кислоты равна

$$K_d = \frac{\bar{a}_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \bar{a}_{\text{H}^+}}{\bar{a}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad \text{или} \quad \frac{\bar{a}_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{\bar{a}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{K_d}{\bar{a}_{\text{H}^+}}.$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_d + \lg \frac{\bar{a}_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{\bar{a}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Поскольку соль полностью диссоциирована, то $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{CH}_3\text{COONa}}$.

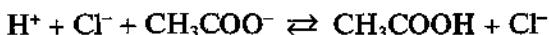
Доля диссоциированной кислоты мала, поэтому можно принять, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна исходной концентрации кислоты, т. е. $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$:

$$\frac{\bar{a}_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{\bar{a}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{\bar{a}_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{\bar{a}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \approx \frac{\bar{c}_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{\bar{c}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Соответственно

$$\text{pH} = \text{p}K_d + \lg \frac{\bar{c}_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{\bar{c}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (8.24)$$

Рассчитаем рН рассмотренного раствора, в котором $\bar{c}_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \bar{c}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1$. В этом случае $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} = 4,75$. Если в этот раствор добавить соляную кислоту HCl относительной концентрации 10^{-2} , то в результате реакции



относительная концентрация соли уменьшится на 10^{-2} , а относительная концентрация кислоты увеличится на 10^{-2} .

Согласно уравнению (8.24) рН раствора будет равен

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{0,1 - 10^{-2}}{0,1 + 10^{-2}} = \text{p}K_{\text{a}} + \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,63.$$

Как видно, значение рН изменилось незначительно (на 0,08 единицы). Если это количество соляной кислоты добавить в дистиллированную воду, то ее рН изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).

Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека рН меняется незначительно благодаря буферным свойствам растворов во всех системах. Мало изменяется рН морской воды (рН 8,0). При проведении многих технологических процессов рН среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

Таким образом, диссоциация (самоионизация) молекул воды происходит с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной температуре произведение активностей ионов водорода и гидроксида — величина постоянная. Важное значение для многих биологических и технологических процессов имеет водородный показатель среды. Его можно рассчитать, а также определить с помощью индикаторов и приборов. Значение рН можно поддерживать на постоянном уровне с помощью буферных систем.

- ?** 8.13. Дайте определение понятия «водородный показатель».
- 8.14. Вычислите рН растворов: а) 0,05 М CH_3COOH ; б) 0,05 М HCl ; в) 0,05 М KOH ; г) 0,005 М NH_4OH .
- 8.15. Вычислите рН 0,01 М раствора LiOH и 0,01 М раствора NH_4OH . Объясните различие в значениях рН этих растворов.

§ 8.6. Равновесия в растворах электролитов

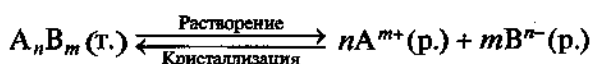
Особенности реакций и равновесия в растворах электролитов. В растворах электролитов присутствуют ионы, подвижность которых, как правило, выше, чем подвижность недиссоциированных молекул. Кроме того, большинство ионов обладает высокой реакционной способностью. Поэтому химические реакции в растворах электролитов протекают, как правило, с высокими скоростями, и химическое равновесие большинства процессов устанавливается быстро.

Химические свойства раствора электролита складываются из свойств образующих его ионов. Группа электролитов, содержащая один и тот же вид ионов, обладает сходными химическими свойствами. Так, все растворы, содержащие хлорид-ионы Cl^- , при добавлении к ним раствора нитрата серебра

AgNO_3 дают белый осадок хлорида серебра AgCl . Подобные качественные реакции широко используют в аналитической химии при определении состава растворов.

Основным фактором, влияющим на смещение равновесия в растворах электролитов, является изменение концентрации ионов. Поэтому обменные реакции в растворах идут в сторону малорастворимых веществ или слабых электролитов. Это правило легко объяснимо, так как в результате протекания таких процессов один или несколько видов ионов выводятся из сферы взаимодействия, что в соответствии с принципом Ле Шателье должно привести к более полному протеканию реакции. Малорастворимые вещества могут выводиться из раствора либо в виде осадка, либо в виде газа. Слабыми электролитами могут быть кислоты и основания, вода и комплексы.

Произведение растворимости. Подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. Поэтому на практике часто приходится встречаться с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита. Вследствие динамического характера равновесия скорость процесса растворения осадка будет равна скорости обратного процесса кристаллизации. Так, для насыщенного раствора электролита A_nB_m , находящегося в равновесии с его твердой фазой, будет характерен следующий обратимый процесс:



Этот процесс является гетерогенным, т. е. протекает на поверхности осадка. Поэтому константа равновесия (K_p) этого процесса определяется только произведением активностей ионов в растворе и не зависит от активности твердого компонента:

$$K_p = \text{ПР}_{A_nB_m} = \bar{a}_{A^{m+}}^n \bar{a}_{B^{n-}}^m. \quad (8.25)$$

Таким образом, для насыщенного раствора электролита при данной температуре произведение относительных активностей ионов электролита в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная. Эту величину называют *произведением растворимости* электролита и обозначают ПР. Как константа равновесия произведение растворимости зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры и не зависит от активностей ионов в растворе.

В настоящее время экспериментальное определение активностей отдельных ионов представляет неразрешимую задачу. Поэтому произведение растворимости применяют для малорастворимых электролитов, т. е. таких электролитов, концентрация насыщенных растворов которых незначительная. Для расчета коэффициентов активности отдельных ионов применяют правило ионной силы или с достаточной степенью точности считают их равными единице. Произведения растворимости некоторых электролитов приведены в прил. 4.

Обычно при характеристике малорастворимого электролита указывают либо его растворимость, либо произведение растворимости при данной тем-

пературе, так как между этими величинами существует связь. Для приведенного выше равновесия связь между произведением растворимости и растворимостью c_p описывается уравнением

$$ПР = (n\bar{c}_p\gamma_{A^{m+}})^n (m\bar{c}_p\gamma_{B^{n-}})^m.$$

Если $\gamma \rightarrow 1$, то

$$\bar{c}_p = \sqrt[n+m]{\frac{ПР}{n^n m^m}},$$

где γ — коэффициент активности.

Пример 8.3. Определите произведение растворимости хлорида свинца(II), если его относительная растворимость составляет $2,6 \cdot 10^{-2}$. Равновесие растворения соединения $PbCl_2$ можно представить уравнением



Решение. Ионная сила раствора равна

$$I = \frac{1}{2}(\bar{c}_1 z_1^2 + \bar{c}_2 z_2^2) = \frac{1}{2}(0,026 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,026 \cdot 1^2) = 0,078.$$

Рассчитав коэффициенты активности ионов с учетом данных табл. 8.3 ($\gamma_{Pb^{2+}} = 0,35$, $\gamma_{Cl^{-}} = 0,83$), найдем активности этих ионов в растворе:

$$\bar{a}_{Pb^{2+}} = \bar{c}_{Pb^{2+}} \gamma_{Pb^{2+}} = 0,026 \cdot 0,35 = 0,0091,$$

$$\bar{a}_{Cl^{-}} = \bar{c}_{Cl^{-}} \gamma_{Cl^{-}} = 0,026 \cdot 2 \cdot 0,83 = 0,043.$$

Учитывая это, находим произведение растворимости хлорида свинца(II) при температуре 298 К:

$$ПР_{PbCl_2} = \bar{a}_{Pb^{2+}} \bar{a}_{Cl^{-}}^2 = 0,0091 \cdot 0,043^2 = 1,68 \cdot 10^{-5}$$

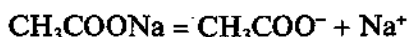
Зная активности ионов малорастворимого электролита в растворе, можно оценить, образуется ли в данных условиях осадок. Для этого необходимо подставить активности ионов в выражение (8.25) и полученное значение сравнить со справочным. Осадок образуется, если полученное значение произведения активностей ионов превышает справочное.

В соответствии с уравнением (8.25) при увеличении активности одного из ионов малорастворимого электролита активность второго иона уменьшается. Поэтому если в раствор малорастворимого электролита ввести какой-либо хорошо растворимый сильный электролит, содержащий одноименный ион, то растворимость малорастворимого электролита уменьшится. Например, при добавлении Na_2CO_3 в раствор $CaCO_3$ повысится концентрация ионов CO_3^{2-} , поэтому уменьшится концентрация ионов Ca^{2+} и соответственно снизится растворимость $CaCO_3$. Таким методом можно осаждать из раствора малорастворимые электролиты.

Гидролиз солей. Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями. В результате гидролиза соли в растворе

появляется некоторое избыточное число ионов H^+ или OH^- , сообщающее раствору кислотные или основные свойства. Таким образом, процесс гидролиза соли во многом обратен процессу нейтрализации, т. е. процессу взаимодействия кислот с основаниями. Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например KCl .

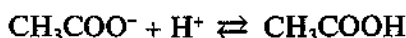
Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием. На примере ацетата натрия CH_3COONa рассмотрим этот случай гидролиза. Соль в растворе полностью диссоциирует на ионы:



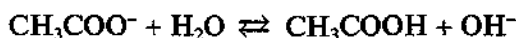
Вода — слабый электролит:



Ионы водорода молекул воды взаимодействуют с ацетат-ионами с образованием слабой уксусной кислоты:



Таким образом, гидролиз в ионно-молекулярной форме можно представить уравнением



Как видно, в результате гидролиза появилось некоторое избыточное количество гидроксид-ионов, а реакция среды стала основной. Следовательно, при гидролизе соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, происходит увеличение pH системы, т. е. среда становится основной (происходит подщелачивание раствора).

Показателем глубины протекания гидролиза является *степень гидролиза* (β), представляющая собой отношение концентрации гидролизированных молекул (c_r) к исходной концентрации растворенных молекул ($\bar{c}$) электролита:

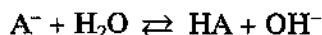
$$\beta = \bar{c}_r / \bar{c}. \quad (8.26)$$

Степень гидролиза, как правило, невелика. Так, в 0,1 М растворе CH_3COONa при температуре 298 К степень гидролиза составляет примерно 10^{-4} , т. е. в этом растворе гидролизована лишь одна из 10 000 молекул. Причина столь низкой степени гидролиза заключается в том, что один из участников реакции — вода является очень слабым электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ. Степень гидролиза возрастает с увеличением температуры, поскольку гидролиз — процесс эндотермический.

Принимая для упрощения, что в разбавленных растворах активность ионов мало отличается от их концентрации: $\bar{c}_{\text{ион}} = \bar{a}_{\text{ион}}$, запишем выражение для константы равновесия реакции гидролиза:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

или в общем виде для реакции гидролиза аниона слабой кислоты:



$$K_c = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

Поскольку концентрация воды при гидролизе изменяется очень мало, принимаем ее постоянной и, умножая на константу равновесия, получим константу гидролиза (K_r):

$$K_c [H_2O] = K_r = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (8.27)$$

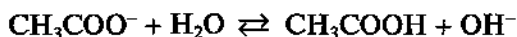
Умножая числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов водорода, получаем

$$K_r = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]}$$

Как показано выше, $[OH^-][H^+] = K_b$, а отношение $\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ — это константа диссоциации (K_d) слабой кислоты HA. Таким образом, константа гидролиза равна отношению ионного произведения воды к константе диссоциации слабого электролита:

$$K_r = K_b / K_d \quad (8.28)$$

Если выразить концентрацию ионов и молекул при установлении равновесия



через степень гидролиза β и исходную концентрацию ионов $\bar{c}$, то получим

$$[CH_3COOH] = [OH^-] = \beta \bar{c}, \quad [CH_3COO^-] = (1 - \beta) \bar{c}.$$

Подставив эти выражения в уравнение (8.28), получим

$$K_r = K_b / K_d = \beta^2 \bar{c} / (1 - \beta). \quad (8.29)$$

Если $\beta \ll 1$, то

$$K_r = \beta^2 \bar{c}. \quad (8.29a)$$

Отсюда следует, что

$$\beta = \sqrt{K_r / \bar{c}}.$$

Как видно, степень гидролиза возрастает с уменьшением концентрации гидролизующегося иона. По уравнению (8.29а) можно найти равновесную концентрацию гидроксид-ионов:

$$[\overline{\text{OH}^-}] = \beta \bar{c} = \sqrt{K_r \bar{c}}. \quad (8.30)$$

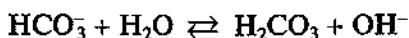
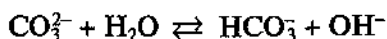
Если принять, что $\bar{a} \approx \bar{c}$, то

$$\text{pOH} = -\lg[\overline{\text{OH}^-}] = -\lg \sqrt{K_r \bar{c}} = -\lg \sqrt{K_b \bar{c} / K_a}.$$

Отсюда можно вычислить pH раствора соли

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \text{pOH} = \text{p}K_a - \lg \sqrt{K_b \bar{c} / K_a}.$$

Если гидролизу подвергается многоосновный анион, то гидролиз протекает по стадиям:



Константа гидролиза по первой ступени значительно выше, чем константа гидролиза по последней ступени. Например, для гидролиза иона CO_3^{2-} при температуре 298 К:

$$K_{r1} = 2,1 \cdot 10^{-4}, \quad K_{r2} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

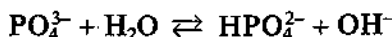
Поэтому при расчете концентраций ионов $[\text{OH}^-]$ или $[\text{H}^+]$ второй и третьей ступенью гидролиза обычно пренебрегают. Анализ уравнений гидролиза показывает, что в уравнение (8.28) для расчета константы гидролиза по первой ступени входит константа диссоциации слабого электролита по последней ступени. Например, константа гидролиза иона CO_3^{2-} по первой ступени



равна

$$K_{r1} = \frac{K_b}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}.$$

Константа гидролиза иона PO_4^{3-} по первой ступени



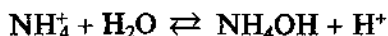
равна

$$K_{r1} = \frac{K_b}{K_{a3}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^{-3}.$$

Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием. Этот случай гидролиза рассмотрим на примере хлорида аммония NH_4Cl . В растворе соль NH_4Cl диссоциирована:



Гидролизу подвергается ион слабого основания NH_4^+ :



Как видно, в результате гидролиза соли появляется некоторое избыточное количество ионов водорода, т.е. среда подкисляется. Таким образом, гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, приводит к подкислению раствора. Степень гидролиза и константа гидролиза в данном случае описываются теми же уравнениями (8.26), (8.28) и (8.29). Однако в уравнения (8.28) и (8.29) входит константа диссоциации слабого основания.

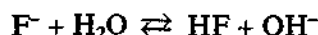
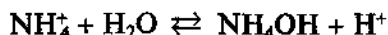
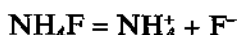
Равновесную концентрацию ионов водорода можно вычислить из уравнения, аналогичного уравнению (8.30):

$$[\text{H}^+] = \beta \bar{c} = \sqrt{K_r \bar{c}}.$$

Водородный показатель среды при $\bar{a}_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]$ рассчитывают по уравнению

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg \sqrt{K_r \bar{c}} = -\lg \sqrt{\bar{c} K_b / K_a}.$$

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой. На примере фторида аммония NH_4F рассмотрим этот случай гидролиза:



Как видно, в результате гидролиза образуются как ионы водорода, так и ионы гидроксида. Константа гидролиза зависит как от константы диссоциации слабого основания $K_{\text{д.о.}}$, так и от константы диссоциации слабой кислоты $K_{\text{д.к.}}$:

$$K_r = \frac{K_b}{K_{\text{д.к.}} K_{\text{д.о.}}} \quad (8.31)$$

Степень гидролиза и концентрация ионов водорода в этом случае не зависят от исходной концентрации соли:

$$\beta = \sqrt{K_r} = \sqrt{K_b / (K_{\text{д.к.}} K_{\text{д.о.}})}, \quad (8.32)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_b K_{\text{д.к.}} / K_{\text{д.о.}}}, \quad (8.33)$$

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K + \text{p}K_{\text{д.к.}} - \text{p}K_{\text{д.о.}}). \quad (8.34)$$

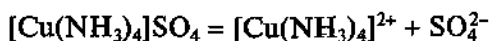
Как видно, в зависимости от соотношения $\text{p}K_{\text{д.к.}}$ и $\text{p}K_{\text{д.о.}}$ среда может иметь как кислотную, так и основную реакцию. Поскольку при расчетах pH принимали, что $a = c$, то получаемые значения pH могут отличаться от реальных значений pH.

Гидролиз играет важную роль в природных и технологических процессах. Например, расщепление пищи в желудочно-кишечном тракте идет по реакции гидролиза ее компонентов. Энергия в организмах в основном переносится с помощью аденозинтрифосфата (АТФ), гидролиз которого характеризуется отрицательным значением энергии Гиббса ($-30,5$ кДж/моль).

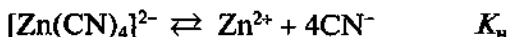
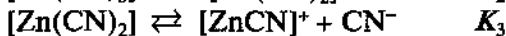
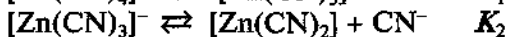
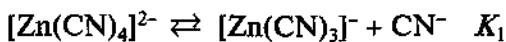
Гидролиз используют в технике при получении ценных продуктов из древесины, жиров и других веществ.

Таким образом, при гидролизе солей может происходить подщелачивание или подкисление раствора. Степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора и при увеличении температуры.

Равновесие с участием комплексных ионов. Комплексные соединения диссоциируют в растворах как сильные электролиты на внешнюю и внутреннюю сферы (комплексы), например:



Комплексы (комплексные ионы) в свою очередь диссоциируют как слабые электролиты, причем их диссоциация происходит как многоступенчатый процесс, например:



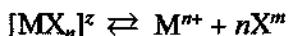
Константа суммарной реакции диссоциации комплекса ($K_{\text{н}}$) называется *константой нестойкости* и равна произведению констант диссоциации на каждой ступени процесса:

$$K_{\text{н}} = K_1 K_2 K_3 K_4.$$

В соответствии с уравнением равновесия суммарной реакции диссоциации комплекса константу равновесия реакции можно выразить следующим образом:

$$K_{\text{н}} = \frac{\bar{a}_{\text{Zn}^{2+}} \bar{a}_{\text{CN}^-}^4}{\bar{a}_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}}$$

или в общем виде для диссоциации комплекса



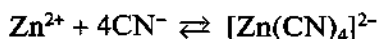
$$K_{\text{н}} = \frac{\bar{a}_{\text{M}^{n+}} \bar{a}_{\text{X}^m}^n}{\bar{a}_{[\text{MX}_n]^z}}, \quad (8.35)$$

где z — заряд комплекса; n — заряд комплексообразователя; m — заряд лиганда.

Значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приведены в прил. 5. Чем ниже константа нестойкости комплекса, тем прочнее комплекс, тем меньше концентрация в растворе простых ионов, образующихся при диссоциации комплекса.

Концентрацию ионов, образующихся при диссоциации комплекса, можно приблизительно определить из уравнения (8.35), если принять, что активности ионов равны концентрациям и в растворе нет избытка лигандов. В растворах прочных комплексов концентрация ионов комплексообразователя обычно очень мала.

Константу процесса, обратного диссоциации комплекса, т. е. процесса образования комплекса, называют *константой устойчивости* комплекса. Например, константа образования комплексного иона цианида цинка



т. е. константа устойчивости этого комплекса, равна

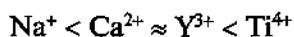
$$K_{\text{уст}} = \frac{\bar{a}_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}}{\bar{a}_{\text{Zn}^{2+}} \bar{a}_{\text{CN}^-}^4}, \quad K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{н}}}$$

Константа устойчивости и, соответственно, прочность комплекса зависят от природы лигандов и комплексообразователей, а также от значения координационного числа. В соответствии с теорией кислотно-основного взаимодействия (см. § 8.3) ионы-комплексообразователи являются кислотами Льюиса, а лиганды — основаниями Льюиса. Все кислоты и основания разделены на два класса: жесткие и мягкие.

К *жестким кислотам* относят катионы, имеющие большое отношение заряда к радиусу, малую поляризуемость и не обладающие легко возбудимыми электронами. К этому классу относят ионы *s*- и *p*-металлов (за исключением таллия, свинца и висмута), *d*-элементы 13—15-й групп. К *мягким кислотам* относят ионы, имеющие небольшое отношение заряда к радиусу, высокую поляризуемость и несколько легко возбудимых электронов. К ним относят ионы *d*-металлов 16-й и 17-й групп (кроме хрома), рутения, осмия, кадмия, семейства железа, а также ионы таллия, свинца и висмута. Промежуточное положение занимают ионы платины, палладия, иридия, родия, серебра, золота и ртути. К *жестким основаниям* относят лиганды, донорными атомами которых являются углерод, азот, кислород, фтор — элементы второго периода Периодической системы Д. И. Менделеева; к *мягким основаниям* — остальные лиганды.

Согласно *правилу Пирсона* жесткие кислоты предпочитают координировать жесткие основания, мягкие кислоты — мягкие основания. При соблюдении этого правила прочность комплексов выше, чем в случае его нарушения. Например, прочность комплекса $[\text{AlF}_4]^-$ выше прочности комплекса $[\text{AlBr}_4]^-$. На значения констант устойчивости комплексов влияет положение лигандов в спектрохимическом ряду (см. § 3.4). Хелатные комплексы обычно прочнее нехелатных комплексов. Прочность ацидокомплексов, как правило, растет с уменьшением констант диссоциации кислот. Наименее склонны к комплексообразованию анионы сильных кислот сложного состава, таких как

HClO_4 , HBrO_4 , HBF_4 , HPF_6 . При одинаковых лигандах прочность комплексов растет с увеличением заряда иона, например, в ряду:



и с уменьшением размера ионов, например, в ряду:



Прочность комплексов возрастает с увеличением координационного числа. Для многих комплексов справедливо *правило 18 электронов*, согласно которому комплекс будет устойчив, если сумма электронов, предоставляемых лигандами, и электронов внешней и предвнешней (для переходных металлов) оболочек равно 18, поскольку в этом случае возникает электронная конфигурация, соответствующая конфигурации атомов благородных газов (Kr и Xe). В качестве примера комплексов, для которых соблюдается правило 18 электронов, можно привести $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Образование комплексов широко используют для растворения труднорастворимых солей, в частности в энергетике, фотографии, химическом анализе, для разделения ионов металлов и для других целей.

Ионный обмен. Процесс обмена ионов, находящихся в твердой фазе, с ионами раствора называют *ионным обменом*. Твердое вещество при этом не растворяется в растворе. Это — либо природные вещества, например цеолиты и сложные алюмосиликаты щелочных или щелочноземельных металлов $\text{M}_x\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, либо синтетические вещества. Синтетические вещества — это полимерные материалы, содержащие функциональные группы, например SO_3H , NH_3OH , при диссоциации которых в раствор поступают ионы одного знака, а на поверхности твердой фазы остаются заряженные частицы другого знака. Ионы, перешедшие в раствор, притягиваются к поверхности твердой фазы за счет электростатических сил. Эти ионы могут замещаться другими ионами того же знака заряда. Вещества, которые способны обменивать свои ионы на катионы раствора, называют *катионообменниками (катионитами)*; обменивать свои ионы на анионы раствора — *анионообменниками (анионитами)*.

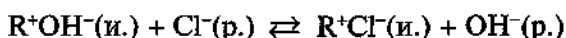
Равновесие *катионного обмена* можно представить в виде



где символом (и.) обозначен ионит, (р.) — раствор.

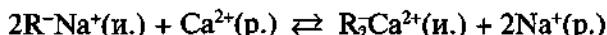
В данном случае катионит находился в форме H^+ -катионита, а после обмена превратился в Na^+ -катионит; в раствор перешли ионы водорода. Ионный обмен происходит в соответствии с законом эквивалентов, т. е. один моль эквивалентов одних ионов обменивается с одним молем эквивалентов других ионов. При введении в раствор кислоты равновесие ионного обмена сместится влево и произойдет регенерация катионита, который снова перейдет в H^+ -форму.

Равновесие *анионного обмена* можно представить следующим образом:



В данном случае анионит в OH^- -форме в результате ионного обмена переходит в Cl^- -форму, а в раствор поступают гидроксид-ионы. При введении в раствор щелочи равновесие смещается влево, и анионит регенерируется, превращаясь снова в OH^- -форму.

Ионный обмен широко используют для удаления из природных и сточных вод тех или иных ионов или солей. Например, из природных вод удаляют ионы кальция по реакции



Для этого ионит в виде порошка засыпают в колонку (фильтр), через которую пропускают очищаемый раствор. После насыщения ионами кальция катионит регенерируют, обрабатывая его раствором хлорида натрия.

Если раствор, содержащий те или иные соли, пропустить через катионит в H^+ -форме, то, как было показано выше, в катионит перейдут из раствора катионы соли, а в раствор — ионы H^+ . Если раствор после катионита направить в колонку с анионитом в OH^- -форме, то на анионит перейдут анионы соли, а из анионита в раствор — ионы OH^- . Ионы H^+ и OH^- нейтрализуют друг друга с образованием воды, а катионы и анионы солей останутся в ионитах. Таким способом проводят химическое обессоливание природных и сточных вод, т.е. удаление анионов и катионов солей с помощью ионитов.

Таким образом, в растворах электролитов устанавливается равновесие, которое может смещаться в сторону образования малорастворимых твердых веществ или газообразных веществ, слабых электролитов, в том числе комплексов, а также ионов, закрепленных на ионитах.

- 8.16. Дайте определение понятия «произведение растворимости».
- 8.17. Рассчитайте, можно ли приготовить 0,05 М раствор бромида серебра при температуре 298 К.
- 8.18. Вычислите pH 0,05 М раствора: а) KF ; б) NH_4Cl ; в) NH_4CN .
- 8.19. Дайте определение понятия «ионный обмен». Сколько граммов ионов кальция перешло из раствора в ионит, если в раствор поступило 0,1 моля ионов Na^+ из Na^+ -катионита.
- 8.20. Напишите формулы карбонильных комплексов молибдена, вольфрама и родия с учетом правила 18 электронов.

§ 8.7. Дисперсные системы. Коллоидные растворы

В § 8.1—8.6 были рассмотрены *истинные растворы*, представляющие собой гомогенную смесь компонентов. Истинные растворы содержат молекулы или атомы, размеры которых обычно не превышают $5 \cdot 10^{-9}$ м (5 нм). При увеличении размеров частиц система становится гетерогенной, состоящей из двух или более фаз с сильноразвитой поверхностью раздела. Такие системы получили название *дисперсных систем*.

Общие понятия о дисперсных системах. Все дисперсные системы состоят из сплошной фазы, называемой *дисперсионной средой*, и прерывистой фазы (частиц), называемой *дисперсной фазой*.

В зависимости от размера частиц дисперсные системы подразделяют на группы:

- *грубодисперсные системы*, или *взвеси* (суспензии, эмульсии), частицы которых имеют размер 1 000 нм (10^{-6} м) и более;
- *коллоидные системы*, размер частиц которых лежит в пределах от 1 до 500 нм ($1 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-7}$ м).

Дисперсные системы также классифицируют по агрегатным состояниям дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл. 8.5).

Коллоидные растворы. Коллоидное состояние характерно для многих веществ, если их частицы имеют наноразмер (от 1 до 500 нм). Следовательно, коллоидные системы являются наносистемами (см. § 4.7).

Легко показать, что суммарная поверхность этих частиц огромна. Если предположить, что частицы имеют форму шара диаметром 10 нм, то при общем объеме этих частиц 1 см^3 они будут иметь площадь поверхности порядка 10^2 м^2 .

Как было указано выше, поверхностный слой характеризуется поверхностной энергией и способностью адсорбировать те или иные частицы, в том числе ионы из раствора. Характерной особенностью коллоидных частиц является наличие на их поверхности заряда, обусловленного избирательной адсорбцией ионов.

Коллоидная частица имеет сложное строение. Она включает в себя ядро, адсорбированные ионы, противоионы и растворитель.

Существуют *лиофильные (гидрофильные)* коллоидные системы, в которых растворитель взаимодействует с ядрами частиц, и *лиофобные (гидрофобные)* коллоидные системы, в которых растворитель не взаимодействует с ядрами частиц. Растворитель входит в состав лиофобных частиц лишь как сольватная

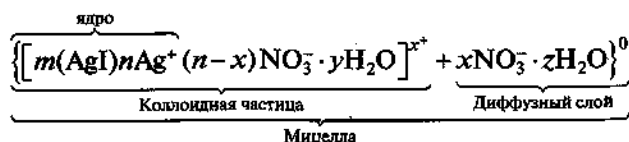
Таблица 8.5. Типы дисперсных систем

Тип дисперсной системы	Фазовое состояние		Примеры
	дисперсионной среды	дисперсной фазы	
Аэрозоль	Газовая	Жидкая	Туман, облака
Аэрозоль	Газовая	Твердая	Дым, пыль
Пена	Жидкая	Газовая	Взбитые сливки, мыльная пена
Эмульсия	Жидкая	Жидкая	Молоко, майонез
Золь	Жидкая	Твердая	Краски
Твердая эмульсия	Твердая	Жидкая	Масло
Гель	Твердая	Жидкая	Желе, агар-агар

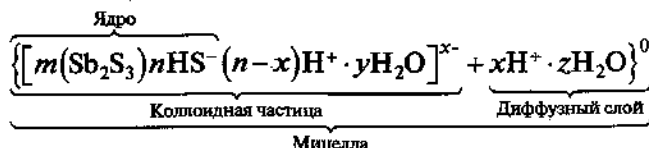
оболочка адсорбированных ионов или при наличии стабилизаторов (ПАВ), имеющих лиофобную и лиофильные части.

Приведем несколько примеров коллоидных частиц:

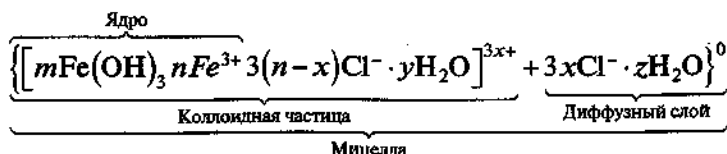
■ золь AgI



■ золь Sb_2S_3



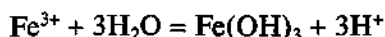
■ золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Как видно, ядро состоит из электронейтрального агрегата частиц и адсорбированных ионов элементов, входящих в состав ядра (в данных примерах ионы Ag^+ , HS^- , Fe^{3+}). Коллоидная частица кроме ядра имеет противоионы и молекулы растворителя. Адсорбированные ионы и противоионы с растворителем образуют адсорбированный слой. Суммарно заряд частицы равен разности зарядов адсорбированных ионов и зарядов противоионов. Вокруг частиц формируется *диффузный слой ионов*, заряд которых равен заряду коллоидной частицы. Коллоидная частица и диффузный слой образуют электронейтральную мицеллу.

Методы получения коллоидных растворов. Для приготовления коллоидных растворов следует получить частицы вещества размером от 1 до 500 нм, подобрать дисперсионную среду, в которой не растворяется вещество, и обеспечить устойчивость частиц. Водные коллоидные растворы готовят, используя металлы, оксиды, гидроксиды, сульфиды и другие малорастворимые соединения металлов и неметаллов. Частицы соответствующих размеров получают либо измельчением крупных частиц, либо объединением (конденсацией) атомов, молекул, ионов. В первом случае применяют различные диспергаторы, например коллоидные мельницы. Во втором случае обычно используют методы осаждения: гидролиз, окисление, восстановление, нейтрализацию.

Например, в результате гидролиза соли железа(III) получают коллоидный раствор его гидроксида:



Для повышения устойчивости коллоидов в раствор вводят стабилизаторы, например ПАВ или ионы вещества, из которого состоит коллоидная частица. В природе происходят естественные процессы образования коллоидных растворов при взаимодействии воды с глиной, органическими, например гумусовыми, кислотами и другими веществами. Природные воды, особенно в периоды половодья, содержат заметное количество веществ в коллоидном состоянии.

Оптические свойства коллоидных растворов. Если рассматривать световой луч, проходящий через совершенно прозрачный коллоидный раствор, то сбоку на темном фоне он становится видимым. Этот оптический эффект называют *конусом Тиндаля* (рис. 8.7). Он обусловлен рассеянием света частицами дисперсной фазы коллоидного раствора и является следствием высокой дисперсности этих частиц. При сильном увеличении каждая частица в конусе Тиндаля кажется светящейся точкой. Размер и форму частиц нельзя установить, можно лишь подсчитать их число.

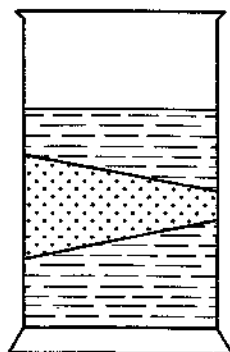


Рис. 8.7. Эффект Тиндаля

Частицы дисперсной фазы золей по своим размерам меньше длин волн лучей видимого света¹. Поэтому они рассеивают свет, причем довольно интенсивно, но не отражают его. Частицы в грубодисперсных системах отражают свет, их размер и форму часто можно установить без оптического увеличения. Эффект Тиндаля можно наблюдать в темноте при прохождении луча света через запыленное и накуренное помещение.

Кинетические свойства коллоидных растворов. Для коллоидных растворов характерно движение частиц дисперсной фазы, вызываемое беспорядочными ударами со стороны молекул среды, находящихся в тепловом движении. Это движение впервые наблюдал шотландский ботаник Р. Броун. Поэтому движение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде золя называют *броуновским*. Если частица велика, то она испытывает одновременно множество ударов со всех сторон, в результате эти удары взаимно уравниваются. Частица в коллоидной системе имеет очень малые размеры и никогда не испытывает одинаково сильных и частых ударов со всех сторон. В одно мгновение более сильным оказывается удар с одной стороны, в следующее мгновение — с другой. В результате направление движения каждой частицы подвергается непрерывному и притом беспорядочному изменению.

Изучение броуновского движения показало, что кинетические свойства коллоидных растворов близки к кинетическим свойствам истинных растворов. Скорости перемещения частиц в коллоидных растворах меньше, чем в истинных (это связано с размерами частиц). Кроме того, движение частиц молекулярной степени дисперсности нельзя наблюдать в оптический микроскоп.

Электрические свойства коллоидных растворов. В 1909 г. профессор Московского университета Ф. Ф. Рейсс наблюдал воздействие постоянного

¹ Длина волны наиболее коротковолновых фиолетовых лучей составляет приблизительно 400 нм.

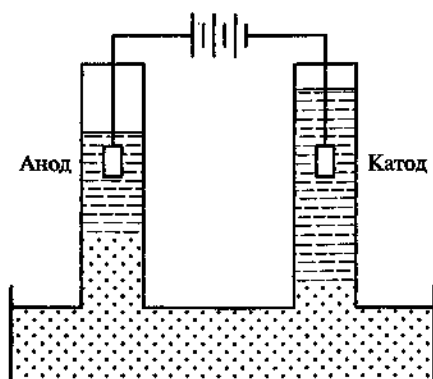


Рис. 8.8. Схема устройства для демонстрации электрофореза

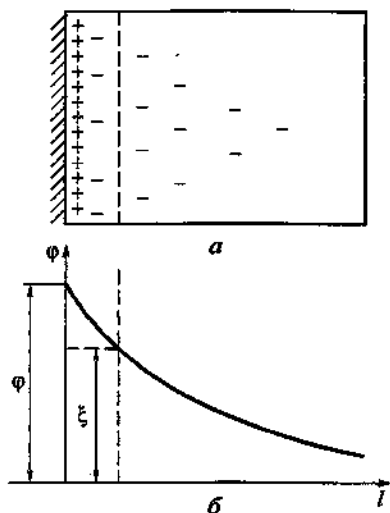


Рис. 8.9. Двойной электрический слой: а — распределение зарядов; б — падение потенциала в двойном слое

электрического тока на диспергированную в воде глину и на этом основании описал электрические свойства коллоидных растворов. Частицы дисперсной фазы (глины) перемещались к аноду, где вследствие их большого скопления наблюдалось помутнение раствора. Частицы дисперсионной среды (воды) перемещались к катоду, где наблюдалось повышение уровня прозрачной жидкости (рис. 8.8). Направленное движение частиц к электродам говорило об их заряженности, причем стало ясно, что дисперсная фаза несет заряд, противоположный по знаку заряду частиц дисперсионной среды. Движение частиц дисперсной фазы к одному из электродов при пропускании через золь постоянного электрического тока получило название *электрофореза*, а движение частиц дисперсионной среды — *электроосмоса*.

Таким образом, электрофорез и электроосмос обусловлены наличием разноименного заряда у частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. На границе раздела фаз возникает двойной электрический слой (рис. 8.9), состоящий из тонкой адсорбционной части и протяженной диффузной части. Между фазами возникает разность потенциалов, называемая *электротермодинамическим потенциалом* (ϕ). Часть скачка потенциала, обусловленная диффузным слоем, называется *электрокинетическим*, или *ζ (зета)-потенциалом* (см. рис. 8.9). Электрокинетический потенциал определяется толщиной и зарядом диффузного слоя, которые зависят от концентрации и заряда противоионов и температуры. Электрокинетический потенциал можно регулировать, например, введением противоионов с высоким значением зарядов.

Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных систем. Кинетические свойства коллоидных растворов определяют их *кинетическую устойчивость*, которая состоит в том, что концентрация коллоидных раство-

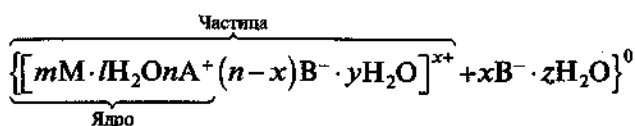
ров одинакова во всем объеме системы и при правильном хранении растворов не изменяется во времени.

Электрические свойства коллоидных растворов объясняют их *агрегативную устойчивость*, которая проявляется в том, что частицы дисперсной фазы в коллоидном растворе не укрупняются, не слипаются. Сохранение коллоидной степени дисперсности во времени обусловлено прежде всего наличием одноименного электрического заряда у частиц дисперсной фазы, что вызывает их взаимное отталкивание. С увеличением электрокинетического потенциала растет устойчивость коллоидных систем.

Наличие электрического заряда у частиц дисперсной фазы приводит к их значительной гидратации (полярные молекулы воды определенным образом ориентируются относительно заряженных частиц и вступают с ними во взаимодействие). Гидратная оболочка заметно снижает поверхностную энергию дисперсной фазы и тем самым уменьшает стремление частиц к укрупнению. Гидратная оболочка приводит также к разобщению частиц в коллоидном растворе, что повышает агрегативную устойчивость, а иногда даже обеспечивает сохранение коллоидной степени дисперсности.

Частицы дисперсной фазы некоторых веществ, склонных к образованию золей, проявляют большое сродство к молекулам среды H_2O , адсорбируя их в первую очередь. Ядро коллоидной частицы таких золей имеет собственную гидратную оболочку $mM \cdot nH_2O$, где M — основное вещество ядра частицы (нерастворимая кислота, основание и др.).

Формула мицеллы золя:

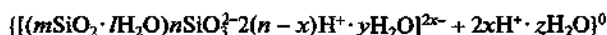


Такие коллоидные растворы называют *гидрофильными*. Гидрофильные коллоидные растворы приближаются по свойствам к истинным растворам. Это, как правило, золи органического происхождения. Коллоидные растворы большинства неорганических веществ имеют *гидрофобный* характер¹.

Агрегативная устойчивость гидрофильных золей особенно велика, так как при наличии защитного действия одноименного заряда коллоидных частиц и общей гидратной оболочки добавляется еще защитное действие гидратной оболочки ядра H_2O .

Гели и твердые коллоиды. При длительном хранении гидрофильные золи переходят в особое «студнеобразное» коллоидное состояние. В таком виде их называют *гелями*. Структура геля такова, что мицеллы не разрушаются, а просто связываются друг с другом, образуя своеобразные ячейки, внутри которых сохраняется среда — молекулы H_2O . Гель можно высушить, превратив его в твердый коллоид (рис. 8.10).

¹ Некоторые коллоидные системы являются переходными от гидрофильных к гидрофобным, например золь кремниевой кислоты:



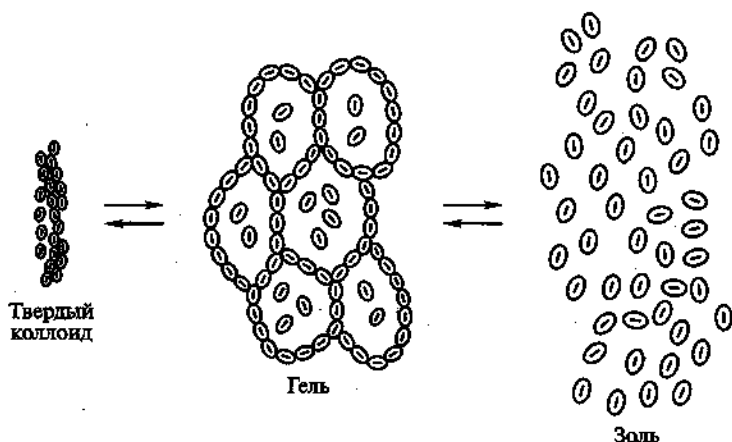
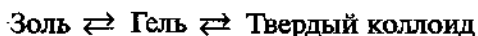


Рис. 8.10. Обратимые процессы перехода золя в гель и геля в твердый коллоид

Примером гидрофильного золя может служить золь желатина. В продаже имеется твердый коллоид желатина. При набухании в воде образуется гель. При нагревании геля («студня») образуется золь. Все процессы обратимы:



Сохранение во всех состояниях мицеллярной структуры связано с высокой устойчивостью гидрофильной коллоидной системы.

Коагуляция коллоидных растворов. Устойчивость золя можно нарушить, устранив одноименный заряд коллоидных частиц и защитную гидратную оболочку. На границе раздела коллоидная частица — среда устанавливается два равновесия:

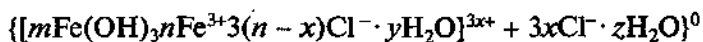
Противоионы в коллоидной частице $\rightleftharpoons$ Противоионы в среде (I)

Молекулы воды в коллоидной частице $\rightleftharpoons$ Молекулы воды в среде (II)

Если сместить равновесие (I) влево, то возрастет число противоионов в коллоидной частице и уменьшится ее заряд. Уменьшение заряда частицы приведет в свою очередь к уменьшению числа молекул воды в гидратной оболочке коллоидной частицы, т.е. к смещению равновесия (II) вправо. Устойчивость коллоидной системы нарушится. При некоторых условиях число противоионов в коллоидной частице может стать таким, что их заряд полностью нейтрализует заряд зарядообразующих ионов, т.е. коллоидная частица станет незаряженной. При этом ζ -потенциал становится равным нулю. Такое состояние коллоидной частицы называют **изоэлектрическим**. Гидратная оболочка частицы в изоэлектрическом состоянии в значительной мере разрушена. Коллоидные частицы не защищены и при столкновениях слипаются, укрупняются.

Процесс укрупнения частиц, потери агрегативной устойчивости золя называют **коагуляцией**. Коагуляция золя приводит к потере его кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка.

Рассмотрим схему нарушения устойчивости коллоидного раствора на примере золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



На границе раздела дисперсная фаза — дисперсионная среда устанавливаются равновесия согласно (I) и (II):



Коагуляция золя связана со смещением равновесия (Ia) в левую сторону, а равновесия (IIa) в правую. Состав частиц при этом изменяется: они теряют заряд и защитную гидратную оболочку



Нейтральные частицы укрупняются (коагулируют) и образуют осадок состава



где p — число слипшихся частиц.

Одним из основных методов коагуляции служит введение в коллоидную систему электролита, имеющего противоионы по отношению к заряженным коллоидным частицам. Например, в раствор с отрицательно заряженными коллоидными частицами вводят сульфат алюминия или сульфат железа(III). В результате заряд коллоидных частиц нейтрализуется. Кроме того, при этом происходит гидратация ионов электролита за счет молекул H_2O из дисперсионной среды. Равновесие (IIa) нарушается и смещается в сторону пополнения воды в среде: $y\text{H}_2\text{O} \rightarrow z\text{H}_2\text{O}$, что приводит к ослаблению защитной гидратной оболочки частицы. Результатом является нарушение устойчивости золя, сопровождающееся его коагуляцией.

Эффективность коагуляции возрастает при введении флокулянтов, например полиакриламидов, способствующих укрупнению частиц. Коагуляцию также проводят путем анодного растворения алюминия или железа с переходом в раствор ионов Al^{3+} и Fe^{2+} .

Коллоидные растворы в природе и технике. В природной воде часть примесей содержится в коллоидном состоянии. Поэтому воду, используемую для коммунальных нужд, электростанций, строительства, подвергают обработке, вызывающей коагуляцию коллоидных частиц. Дымовые газы электростанций, металлургических заводов и других предприятий представляют собой аэрозоли. Для их коагуляции применяют электрогазоочистку методом электрофореза при очень высоких напряжениях поля. Можно разделить коллоидные частицы и ионы через мембрану, проницаемую для молекул и ионов и непроницаемую для коллоидных частиц. Такой метод разделения называют *диализом*. Он, например, лежит в основе аппарата «искусственная почка».

Вместе с тем коллоидные растворы находят очень широкое применение в технике, медицине и сельском хозяйстве. Многие лекарственные вещества, пищевые продукты, парфюмерные товары, средства борьбы с сель-

скохозяйственными вредителями и сорняками применяют в коллоидном состоянии. В коллоидном состоянии находятся многие составные части живых организмов: кровь, лимфа, внутриклеточная жидкость. Поэтому при лечении некоторых болезней лекарства вводят в организм методом электрофореза.

Таким образом, в коллоидном состоянии могут находиться многие вещества. Электрический заряд и гидратная (сольватная) оболочка коллоидных частиц обеспечивают устойчивость коллоидных систем, а также придают им особые электрические и кинетические свойства. Нейтрализация электрического заряда и удаление гидратной оболочки частиц приводит к разрушению коллоидных систем.

- ?** 8.21. Какие типы дисперсных систем вы знаете?
- 8.22. Объясните механизм устойчивости коллоидных систем.
- 8.23. В чем заключается явление электрофореза? Укажите области его применения.
- 8.24. В чем заключается процесс коагуляции? Какие способы коагуляции вы знаете?

Реакции, в которых происходит обмен ионами или атомами между соединениями (обменные реакции), были рассмотрены в гл. 8. Реакциями другого типа являются окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся переносом электронов от одних частиц к другим и изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих частиц. К окислительно-восстановительным можно отнести реакции с раздельным протеканием окисления и восстановления (электрохимические реакции). Ввиду некоторых особенностей электрохимические реакции выделяют в особый класс. Рассмотрению основных закономерностей протекания, особенностей и применения этих процессов посвящена данная глава.

§ 9.1. Окислительно-восстановительные процессы

Степень окисления. Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления. Под *степенью окисления* понимают условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.

Определение степени окисления проводят, используя ряд правил.

1. Степень окисления элемента в простых веществах (например, металлах или неметаллах H_2 , N_2 , O_3) равна нулю.

2. Степень окисления элемента в виде одноатомного иона в соединении, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона; например NaI , $MgCl_2$, AlF_3 , $ZrBr_4$.

3. В соединениях с ковалентными полярными связями отрицательную степень окисления имеет более электроотрицательный элемент; при этом принимают:

- степень окисления фтора (электроотрицательность $\chi = 4$) равна -1 ;
- степень окисления кислорода ($\chi = 3,5$) равна -2 , за исключением пероксидов (где степень окисления кислорода -1), надпероксидов ($-1/2$), озонидов ($-1/2$), фторида кислорода OF_2 ($+2$);
- степень окисления водорода ($\chi = 2,1$) равна $+1$, за исключением солеобразных гидридов типа LiH , где степень окисления водорода -1 ;
- степень окисления щелочных и щелочноземельных металлов ($\chi = 0,7-1,0$) равна $+1$ и $+2$ соответственно.

4. Алгебраическая сумма степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе — заряду иона.

Понятие степени окисления для атомов большинства соединений имеет условный характер, так как не отражает реальный эффективный заряд атома, однако это понятие весьма широко используют в химии.

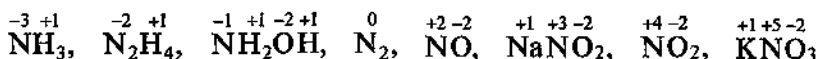
Большинство элементов могут проявлять переменную степень окисления в соединениях. В качестве примера рассчитаем степень окисления азота в соединениях состава KNO_2 и HNO_3 . Степень окисления водорода и щелочных металлов в соединениях равна +1, степень окисления кислорода -2, тогда степень окисления азота (x) в нитрите калия KNO_2 равна

$$1 + x + 2 \cdot (-2) = 0, \quad x = +3,$$

в азотной кислоте HNO_3

$$1 + x + 3 \cdot (-2) = 0, \quad x = +5.$$

Аналогичным образом можно определить степени окисления элементов в любых соединениях. Для примера приведем соединения азота с разными степенями окисления атома:



Максимальная, а для неметаллов и минимальная степени окисления имеют периодическую зависимость от порядкового номера элемента в Периодической системе, что обусловлено электронным строением атомов (см. гл. 1).

Окислительно-восстановительные реакции. Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления.

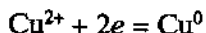
Окисление — это отдача электронов атомом, т. е. повышение степени окисления элемента. В качестве примера рассмотрим реакцию окисления цинка:



Как видно, степень окисления цинка повысилась от 0 до +2. Вещество, отдающее свои электроны в процессе реакции, называют *восстановителем*. В данной реакции восстановителем является цинк. В результате окисления степень окисления элемента возрастает. Это значит, что вещество из восстановленной формы превращается в окисленную. Для приведенной реакции восстановленная форма вещества — металлический цинк, окисленная форма — ионы Zn^{2+} .

Типичными восстановителями являются простые вещества, атомы которых имеют малую электроотрицательность (см. гл. 1), например металлы, водород, углерод, анионы, атомы которых находятся в промежуточной или низкой степени окисления (Cl^- , H_2PO_2^-), углеводороды, азотоводороды, борводороды и др.

Восстановление — это получение электронов атомом, т. е. понижение степени окисления элемента. Например, реакция восстановления иона Cu^{2+}

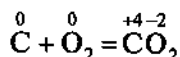


Вещество, принимающее электроны, называют *окислителем*. В данной реакции окислителем будет ион Cu^{2+} . В результате реакции степень окис-

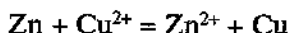
ния элемента понижается. Поэтому можно сказать, что вещество из окисленной формы превращается в восстановленную.

Типичными окислителями являются простые вещества, атомы которых характеризуются высокой электроотрицательностью, например галогены, кислород, соединения кислорода (в частности, пероксиды), соединения благородных газов (в частности, KrF_6), катионы и анионы, содержащие атомы в высокой степени окисления (Fe^{3+} , Pb^{4+} , Ce^{4+} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , ClO_4^-).

Раздельное протекание реакций окисления и восстановления происходит лишь в электрохимических процессах. В химических окислительно-восстановительных реакциях окисление и восстановление взаимосвязаны. В ходе окислительно-восстановительной реакции восстановитель отдает свои электроны окислителю. Например, в реакции окисления углерода кислородом электроны перемещаются от углерода к кислороду:

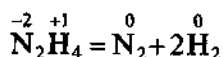


При взаимодействии металлического цинка с ионами меди (рис. 9.1) восстановитель (Zn) отдает свои электроны окислителю — ионам меди (Cu^{2+}). Суммарная реакция:

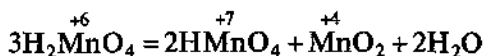


Медь выделяется на поверхности цинка, а ионы цинка переходят в раствор.

В данной реакции участвуют разные вещества. Реакции, в которых окислители и восстановители представляют собой различные вещества, называют *межмолекулярными*. В некоторых реакциях окислителями и восстановителями могут быть атомы одной и той же молекулы. Такие реакции называют *внутримолекулярными*. Обычно это — реакции разложения веществ, например:



В данной реакции степень окисления азота увеличивается (окисление), а степень окисления водорода уменьшается (восстановление). В некоторых окислительно-восстановительных реакциях происходит окисление и восстановление атомов или ионов одного и того же элемента, например:



В окислительно-восстановительных реакциях наряду с окислителями и восстановителями могут участвовать ионы или молекулы среды. Например,

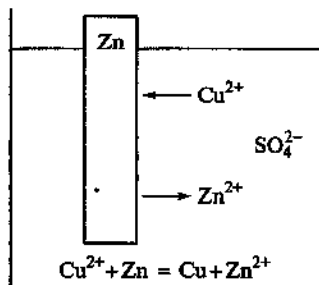
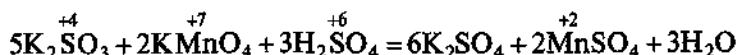


Рис. 9.1. Взаимодействие цинка с ионами меди (контактное осаждение меди на цинке) в растворе

в реакции окисления сульфита калия перманганатом калия участвует серная кислота:



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Уравнения окислительно-восстановительных реакций обычно сложные, и их составление представляет иногда трудную задачу. Предложено несколько методов составления этих уравнений.

Рассмотрим *метод электронного баланса*, согласно которому:

- сумма электронов, отдаваемых всеми восстановителями, равна сумме электронов, принимаемых всеми окислителями;
- число одноименных атомов в левой и правой частях уравнения одинаково;
- если в реакции участвуют атомы кислорода, то необходимо учитывать число молекул воды (в кислой среде) или ионов гидроксида (в щелочной среде).

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций рекомендуем проводить по стадиям:

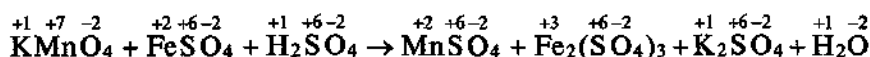
- 1) установление состава исходных веществ и продуктов реакции;
- 2) определение степеней окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакции;
- 3) определение числа электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, и коэффициентов при восстановителях и окислителях;
- 4) определение коэффициентов при всех исходных веществах и продуктах реакции исходя из баланса атомов в левой и правой частях уравнения.

Составим уравнение реакции окисления сульфата железа(II) перманганатом калия в кислой среде. Поскольку реакция протекает в кислой среде, в левой части уравнения кроме окислителя и восстановителя должна быть кислота. Продуктами реакции являются сульфат марганца(II), сульфат калия, сульфат железа(III) и вода.

1. Запишем схему реакции без коэффициентов

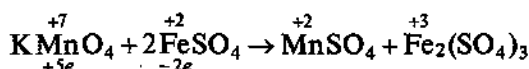


2. Определим степени окисления элементов

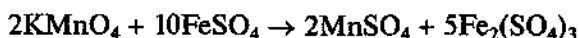


Как видно, степень окисления меняется только у марганца и железа. В случае марганца она понижается (восстановление), в случае железа — повышается (окисление).

3. Определим число электронов, отдаваемых восстановителем FeSO_4 и принимаемых окислителем KMnO_4 :



Как видно, Mn^{+7} принимает пять электронов, а два иона Fe^{2+} отдают два электрона. Кратное число отдаваемых и принимаемых электронов равно 10. Отсюда легко найти коэффициенты перед окислителем и восстановителем в уравнении реакции



4. Подведем баланс всех атомов в левой и правой частях уравнения и определим коэффициенты при всех веществах. В левой части уравнения имеем два атома калия, поэтому для баланса по калию следует записать в правой части уравнения молекулу сульфата калия:



После этого число групп SO_4^{2-} в правой части уравнения стало на 8 больше, чем в левой части уравнения, поэтому для баланса по группам SO_4^{2-} необходимо в левой части уравнения дописать 8 молекул H_2SO_4 :



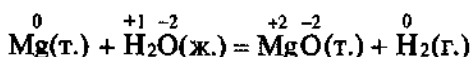
В левой части уравнения 16 атомов водорода, в то время как в правой части атомов водорода пока нет. Поэтому для баланса по водороду необходимо дописать в правой части уравнения 8 молекул воды:



Число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения одинаково, поэтому данное уравнение является окончательным.

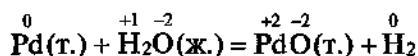
Рассмотренный многоступенчатый метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций приведен для понимания логики решения этой задачи. По мере появления опыта число промежуточных уравнений может быть уменьшено, а в пределе все ступени могут быть выполнены при написании лишь одного уравнения.

Направление окислительно-восстановительных реакций. В рассмотренном методе составления уравнений реакций априори предполагалось, что та или иная окислительно-восстановительная реакция возможна. Можно ли предсказать направление окислительно-восстановительных реакций? Как было показано в гл. 5, такую возможность предоставляет второй закон термодинамики. Если изменение энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции ниже нуля ($\Delta G < 0$), то реакция может протекать в прямом направлении. Если изменение энергии Гиббса выше нуля ($\Delta G > 0$), то прямая реакция в данных условиях невозможна, а возможна лишь обратная реакция. Изменение энергии Гиббса реакции можно рассчитать, зная энергии Гиббса реакций образования продуктов и исходных веществ, которые для стандартных состояний приводят в справочниках. Рассмотрим в качестве примера направление реакций магния и палладия с водой. Изменение энергии Гиббса реакции



при стандартных состояниях веществ и $T = 298$ К равно $-94,5$ кДж/моль. Отсюда следует, что окисление магния водой в этих условиях возможно, а обратная реакция окисления водорода оксидом магния невозможна.

Изменение энергии Гиббса реакции

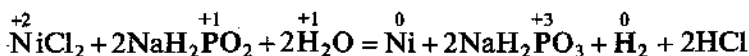


при стандартных состояниях веществ и $T = 298 \text{ К}$ равно $+126,5 \text{ кДж/моль}$. Отсюда следует, что окисление палладия водой при этих условиях невозможно, а обратная реакция окисления водорода оксидом палладия вполне возможна. Следует напомнить, что термодинамика только указывает направление процессов. Реальная скорость процессов зависит от их кинетических констант и условий проведения (см. гл. 7).

Роль окислительно-восстановительных процессов. Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике. В качестве примеров окислительно-восстановительных процессов, протекающих в природных биологических системах, можно привести реакцию фотосинтеза растений (см. гл. 7) и процессы дыхания животных и человека. Процессы горения топлива, протекающие в топках котлов тепловых электростанций, в двигателях внутреннего сгорания и реактивных двигателях ракет, являются примером технически важных окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительные процессы, протекающие в природе и технике, нередко наносят огромный ущерб природе и человеку. Примером таких негативных процессов могут служить коррозия металлов (см. гл. 10), лесные и торфяные пожары, окисление азота при сжигании топлива, образование чрезвычайно токсичных диоксинов (см. гл. 12).

При помощи окислительно-восстановительных реакций получают металлы, органические и неорганические соединения, проводят анализ различных веществ, очищают многие вещества, природные и сточные воды, газовые выбросы электростанций и заводов и т. п. Рассмотрим в качестве примера получение металлических покрытий на поверхностях металлических и неметаллических изделий химическим способом, основанным на реакциях окисления-восстановления. При таком способе изделие помещают в раствор, содержащий ионы металла — покрытия и восстановитель, например гипофосфит натрия NaH_2PO_2 , гидразин N_2H_4 , формальдегид CH_2O . В результате окислительно-восстановительной реакции происходит восстановление ионов металла до металла и окисление восстановителя, например:



Как видно, в результате реакции происходит окисление гипофосфита (степень окисления фосфора возрастает от $+1$ до $+3$), восстановление ионов Ni^{2+} до металлического никеля и ионов H^+ воды до газообразного водорода.

Рассмотренный способ получения никелевых покрытий называют *химическим никелированием*. Этот способ широко используют в электронной и вычислительной технике, радиотехнике, автоматике и электротехнике, для получения печатных схем, нанесения покрытий на поверхности диэлектриков и полупроводников, при изготовлении микросхем. Химическим способом получают также покрытия серебром, медью и палладием.

При изготовлении печатных плат проводят избирательное травление (окисление) пленки меди, нанесенной на полимер. В качестве окислителя

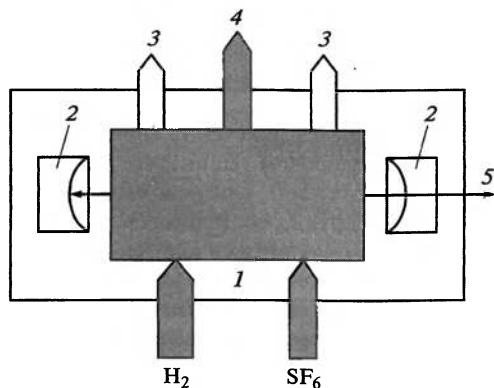
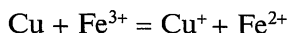


Рис. 9.2. Схема химического лазера:

1 — реактор; 2 — зеркало; 3 — отвод теплоты; 4 — отвод продуктов реакции; 5 — лазерный луч

обычно используют хлорид железа(III). Основной реакцией этого процесса является



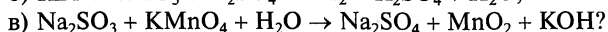
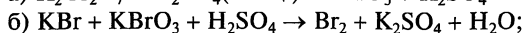
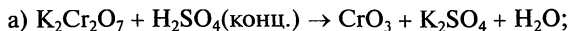
Остающаяся на поверхности полимера медь образует полосы определенной конфигурации.

В основе действия химических лазеров лежат окислительно-восстановительные реакции, например $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, $\text{H}_2 + \text{F}_2$, $\text{Cl}_2 + \text{HI}$, $\text{CO} + \text{O}_2$. В химическом фтороводородном лазере, например, гексафторид серы SF_6 вводят в нагретый до 1000°C поток азота, при этом происходит диссоциация $\text{SF}_6 = \text{S} + 3\text{F}_2$. При введении водорода образуется фтороводород HF , возбуждающийся за счет выделения огромного количества энергии. В оптическом резонаторе фтороводород HF отдает энергию в виде лазерного луча. Схема химического лазера приведена на рис. 9.2. Основным достоинством химических лазеров является высокая концентрация энергии.

Исследование космоса стало возможно благодаря использованию реакций между такими сильными восстановителями, как водород, гидразин и керосин, и окислителями — кислородом и фтором.

Таким образом, в окислительно-восстановительных реакциях происходит перенос электронов от одних частиц к другим (изменение степеней окисления элементов). Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют различные методы, в частности метод электронного баланса. Можно предсказать направление окислительно-восстановительных реакций, если известно изменение энергии Гиббса этой реакции.

? 9.1. Какие из реакций, протекающих по приведенным схемам, являются окислительно-восстановительными:



Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Укажите для каждой реакции, какое вещество является окислителем, какое — восстановителем.

- 9.2. Концентрацию сульфита натрия Na_2SO_3 в растворе можно определить титрованием раствором перманганата калия KMnO_4 , при этом образуются Na_2SO_4 , MnSO_4 и другие вещества. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции.
- 9.3. Одной из реакций процесса получения серной кислоты является окисление оксида SO_2 до SO_3 кислородом. Напишите уравнение реакции; с помощью расчета покажите возможность или невозможность ее протекания в прямом направлении при стандартных состояниях веществ и температуре 298 К. Укажите температуру, при которой установится равновесие при стандартных состояниях веществ. Возникают ли экологические проблемы при проведении этой реакции? Каким образом, по вашему мнению, лучше их решать?
- 9.4. Рассчитайте изменение энергии Гиббса при взаимодействии меди при температуре 298 К с хлоридом железа(III), принимая в качестве исходных веществ и продуктов реакции кристаллические вещества. Укажите пути ускорения данной реакции. Можете ли вы предложить другой окислитель для травления меди? Докажите, что окисление меди при стандартных состояниях веществ и температуре 298 К этим окислителем возможно. Укажите достоинства предложенного способа.
- 9.5. Химическое меднение можно провести восстановлением соли меди, например CuCl_2 , гидразином, который окисляется до воды и азота. Напишите уравнение реакции. Определите с помощью расчета для стандартных состояний веществ направление реакции при температуре 298 К. Укажите пути ускорения реакции. Какие экологические последствия возможны при протекании процесса? Можете ли вы предложить другой восстановитель для этой цели? Приведите уравнение реакции и рассчитайте стандартную энергию Гиббса этой реакции при температуре 298 К.
- 9.6. В сточных водах некоторых предприятий содержится фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, являющийся экологически вредным веществом (предельно допустимая концентрация 5 мг/м^3). Предложите окислитель, с помощью которого можно окислить фенол до воды и диоксида углерода. Докажите с помощью расчета возможность протекания этой реакции при стандартных состояниях веществ и температуре 298 К в прямом направлении. Укажите пути ускорения реакции.
- 9.7. Для отбеливания целлюлозы при производстве бумаги применяют экологически вредный хлор. Основная реакция заключается в окислении лигнина. При этом могут возникать чрезвычайно токсичные хлорпроизводные ароматические соединения — диоксины. Предложите менее вредный окислитель для этой цели. Докажите, используя полученные знания, что окислительная способность вашего окислителя не ниже окислительной способности хлора. Укажите способы ускорения этой реакции.

§ 9.2. Основные понятия об электрохимических процессах

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют *электрохимическими*. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

- 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды замыкают металлическим проводником. Ионным проводником (проводником второго рода) служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. *Электроды* называют проводники, имеющие электронную проводимость (проводники первого рода) и находящиеся в контакте с ионным проводником. Для обеспечения работы системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, называемым *внешней цепью* электрохимической системы.

Рассмотрим общие закономерности электрохимических процессов, относящиеся как к превращению электрической энергии в химическую, так и к превращению химической энергии в электрическую. К ним относятся законы Фарадея, термодинамика и кинетика электрохимических процессов.

Законы Фарадея. В 1833 г. английский ученый М. Фарадей открыл законы, определяющие зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего химические превращения на электроде.

С учетом современной терминологии *законы Фарадея* можно сформулировать следующим образом:

1. Количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2. Массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

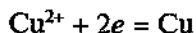
При превращении 1 моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96 484, или округленно 96 500 Кл ($1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$). Эту величину называют *постоянной Фарадея* (F). Постоянную Фарадея можно рассчитать исходя из того, что 1 моль эквивалентов вещества несет $6,022 \cdot 10^{23}$ элементарных зарядов (постоянная Авогадро), а элементарный заряд равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Отсюда $F = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96\,484 \approx 96\,500 \text{ Кл/}(\text{моль} \cdot \text{экв})$.

При расчетах используют объединенное уравнение двух законов Фарадея

$$m_j = M_j Q / F, \quad (9.1)$$

где m_j — масса прореагировавшего на электроде j -го вещества; M_j — молярная масса эквивалента j -го вещества; Q — количество прошедшего электричества.

Таким образом, зная количество вещества, испытывающего превращения на электроде, можно рассчитать количество электричества, которое должно пройти через электрохимическую ячейку. Например, если в результате реакции



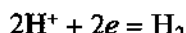
на электроде выделилось 63,54 г меди, то количество электричества определяем из соотношения

$$\begin{array}{ll} 96\,500 \text{ Кл} (26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}) & - 31,77 \text{ г Cu (масса 1 моля эквивалентов)} \\ x \text{ Кл} & - 63,54 \text{ г Cu} \end{array}$$

Отсюда следует, что через электрод теоретически должно пройти количество электричества

$$x = \frac{96\,500 \cdot 63,54}{31,77} = 193\,000 \text{ Кл.}$$

Если в результате реакции



на электроде выделилось при нормальных условиях 5,6 л водорода, то теоретическое количество электричества можно определить из соотношения

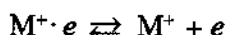
$$\begin{array}{l} 96\,500 \text{ Кл} - 11,2 \text{ л } \text{H}_2 \text{ (объем 1 моля эквивалентов)} \\ x \text{ Кл} - 5,6 \text{ л } \text{H}_2 \end{array}$$

Тогда

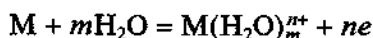
$$x = \frac{96\,500 \cdot 5,6}{11,2} = 48\,250 \text{ Кл.}$$

На законах Фарадея основаны расчеты электрохимических установок, а на базе последних созданы счетчики количества электричества (кулонометры, интеграторы тока) и другие устройства.

Понятие об электродном потенциале. Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор собственных ионов. В гл. 4 показано, что в узлах кристаллической решетки металла расположены ионы, находящиеся в равновесии со свободными электронами:



При погружении металла в раствор начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важной является реакция поверхностных ионов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности металла. В результате взаимодействия происходит окисление металла и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:

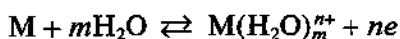


Металл становится заряженным отрицательно, а раствор — положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл — раствор возникает двойной электрический слой (рис. 9.3). Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которую называют *электродным потенциалом*, или *потенциалом электрода*. По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Наряду с этой реакцией протекает обратная реакция — восстановление ионов металла до атомов:



Рис. 9.3. Двойной электрический слой на границе раздела металл—раствор

С увеличением скачка потенциала между электродом и раствором скорость прямой реакции падает, а обратной реакции растет. При некотором значении электродного потенциала скорость прямого процесса будет равна скорости обратного процесса, устанавливается равновесие:



Для упрощения гидратационную воду обычно в уравнение реакции не включают:



Равновесие имеет динамический характер, процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называют *равновесным электродным потенциалом*. Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно. Однако можно определить разность электродных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов используют относительные значения электродных потенциалов. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю.

Гальванический элемент Даниэля — Якоби. Рассмотрим систему, в которой два электрода находятся в растворах собственных ионов. Примером может служить *гальванический элемент Даниэля — Якоби* (рис. 9.4). Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор $CuSO_4$, и цинковой пластины, погруженной в раствор $ZnSO_4$. Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга по-

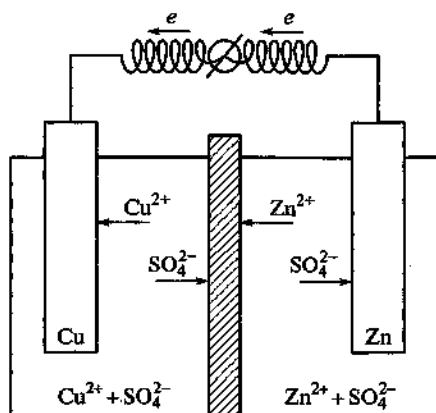
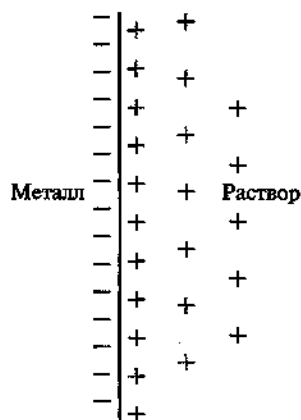
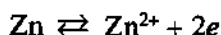


Рис. 9.4. Схема гальванического элемента Даниэля — Якоби

ристой перегородкой. На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие



В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



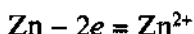
поэтому возникает электродный потенциал меди. Потенциал цинкового электрода имеет меньшее отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т. е. при соединении цинка с медью металлическим проводником, электроны будут переходить от цинка к меди.

В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разряд ионов меди.

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде. Данные процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выравняются потенциалы электродов или не растворится весь цинк (или не выделится на медном электроде вся медь).

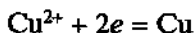
При работе элемента Даниэля — Якоби протекает ряд процессов.

1. Реакция окисления цинка



Процессы окисления в электрохимии получили название *анодных процессов*, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют *анодами*.

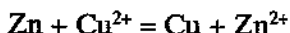
2. Реакция восстановления ионов меди



Процессы восстановления в электрохимии получили название *катодных процессов*, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют *катодами*.

3. Движение электронов во внешней цепи.

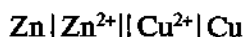
4. Движение ионов в растворе: анионов (SO_4^{2-}) к аноду, катионов (Cu^{2+} , Zn^{2+}) к катоду. Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента. Суммируя электродные реакции, получаем



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т. е. электрический ток, поэтому суммарную химическую реакцию, протекающую в гальваническом элементе, называют *токообразующей*.

При схематической записи, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между проводником первого рода и проводником второго рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между про-

водниками второго рода — двумя чертами. Схему элемента Даниэля — Якоби, например, записывают в виде



Для упрощения в таких схемах обычно не указывают внешнюю цепь. Как видно, в гальваническом элементе идет химическая реакция, а во внешней цепи элемента протекает электрический ток, т. е. в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую. При помощи гальванического элемента можно совершить электрическую работу за счет энергии химической реакции.

Электродвижущая сила гальванического элемента. Электрическая работа равна произведению разности потенциалов электродов на количество электричества. Максимальную разность потенциалов электродов, которую можно получить при работе гальванического элемента, называют *электродвижущей силой* (ЭДС) *элемента*. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента. Если на электродах испытывает превращение один моль вещества, то по закону Фарадея через систему протекает количество электричества, равное nF , где n — число молей эквивалентов в одном моле вещества. Таким образом, максимальная электрическая работа ($W_{м.э.}$) гальванического элемента при превращении одного моля вещества равна

$$W_{м.э.} = nFE_s, \quad (9.2)$$

где E_s — ЭДС гальванического элемента.

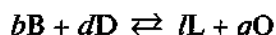
В то же время максимальная полезная работа ($W_{м.р.}$), которую может совершить система при протекании реакции при постоянном давлении, равна изменению энергии Гиббса реакции

$$W_{м.р.} = -\Delta G. \quad (9.3)$$

Поскольку $W_{м.р.} = W_{м.э.}$, приравнявая правые части уравнений (9.2) и (9.3), получаем

$$E_s = -\Delta G / (nF). \quad (9.4)$$

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса реакции ΔG можно рассчитать значение E_s , и наоборот. Уравнение (9.4) показывает связь между химической и электрической энергиями. Изменение энергии Гиббса реакции зависит от активностей a или парциальных давлений p реагентов и продуктов реакции. Например, для реакции



изменение энергии Гиббса согласно уравнению Вант-Гоффа равно

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{\bar{a}_B^b \bar{a}_D^d}{\bar{a}_L^l \bar{a}_Q^q} \quad (9.5a)$$

или

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{\bar{p}_B^b \bar{p}_D^d}{\bar{p}_L^l \bar{p}_Q^q}, \quad (9.56)$$

где ΔG° — изменение стандартной энергии Гиббса реакции.

Подставляя уравнение (9.5а) в уравнение (9.4), получаем

$$E_3 = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{a}_B^b \bar{a}_D^d}{\bar{a}_L^l \bar{a}_Q^q}. \quad (9.6)$$

При стандартных состояниях, т. е. при активностях реагентов и продуктов реакции, равных единице, имеем

$$E_3 = -\Delta G^\circ / (nF) = E_3^\circ, \quad (9.7)$$

где E_3° — стандартная ЭДС гальванического элемента.

Из уравнений (9.6) и (9.7) получаем уравнение для ЭДС элемента

$$E_3 = E_3^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{a}_B^b \bar{a}_D^d}{\bar{a}_L^l \bar{a}_Q^q}. \quad (9.8)$$

Для газообразных веществ в уравнении (9.8) активности заменяют относительными парциальными давлениями соответствующих веществ. При активностях реагентов и продуктов химической реакции, равных единице, т. е. при $\bar{a}_B = \bar{a}_D = \bar{a}_L = \bar{a}_Q = 1$, получаем $E_3 = E_3^\circ$. Стандартной называют ЭДС элемента, если относительные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции равны единице или если активности исходных веществ и продуктов реакции равны единице. Значение стандартной ЭДС можно вычислить по уравнению (9.7), если известны значения изменения стандартной энергии Гиббса реакции ΔG° . Последние легко рассчитать, зная энергии Гиббса реакций образования продуктов реакции и исходных веществ. В качестве примера запишем уравнение для расчета ЭДС элемента Даниэля — Якоби:

$$E_3 = E_3^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{a}_{Zn} \bar{a}_{Cu^{2+}}}{\bar{a}_{Zn^{2+}} \bar{a}_{Cu}}.$$

Твердые медь и цинк, участвующие в реакции, являются практически чистыми индивидуальными веществами, активность которых постоянна и равна единице. Поэтому уравнение для расчета ЭДС упрощается:

$$E_3 = E_3^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{a}_{Cu^{2+}}}{\bar{a}_{Zn^{2+}}}.$$

Рассчитаем стандартную ЭДС элемента. Изменение стандартной энергии Гиббса реакции элемента Даниэля — Якоби равно $-212,3 \text{ кДж/моль} = -212,3 \text{ кВт} \cdot \text{с/моль}$ (см. справочник термодинамических величин). Стандартная ЭДС элемента Даниэля — Якоби при температуре 298 К равна

$$E_3^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} = -\frac{-212,3 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{с/моль}}{2 \cdot 96\,500 \text{ А} \cdot \text{с/моль}} = 1,1 \text{ В}.$$

Измерение ЭДС гальванических элементов. Прямым измерением разности потенциалов на клеммах гальванического элемента с помощью обыч-

ного вольтметра можно получить значение напряжения U , которое не равно ЭДС элемента E_s : $U < E_s$.

Разница между ЭДС и напряжением обусловлена падением напряжения внутри элемента при прохождении тока. Поэтому измерение ЭДС обычно проводят компенсационным методом, при котором ток, протекающий через элемент, близок к нулю. Для этого к элементу подводят ЭДС с противоположным знаком от внешнего источника тока, значение которой можно регулировать тем или иным способом. В измерительную цепь включают также гальванометр для регистрации тока и вольтметр для измерения напряжения. В момент, когда выходное напряжение внешнего источника тока равно ЭДС гальванического элемента (момент компенсации ЭДС), ток в цепи равен нулю (стрелка гальванометра не отклоняется). Измеренное в этот момент вольтметром напряжение на клеммах гальванического элемента равно его ЭДС. Более простой и менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента вольтметром, имеющим высокое сопротивление (высокоомным вольтметром). Вследствие высокого сопротивления вольтметра мал ток, протекающий через элемент, поэтому невелика разница между ЭДС и напряжением элемента.

Метод измерения ЭДС элементов очень удобен для экспериментального определения термодинамических функций токообразующих реакций.

Таким образом, электрохимические процессы можно охарактеризовать количественно, используя законы Фарадея и понятие электродного потенциала. Абсолютные значения электродных потенциалов определить невозможно, но можно либо теоретически рассчитать, либо экспериментально определить разность равновесных электродных потенциалов (ЭДС элемента).

- ?** 9.8. Ионы Cd^{2+} очень опасны для экологии (предельно допустимая концентрация $0,1 \text{ мг/м}^3$). Их можно удалить из раствора катодным осаждением по реакции $\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$. Рассчитайте теоретическое количество электричества, которое необходимо для удаления ионов кадмия по этой реакции из 10 м^3 раствора, содержащего $1,12 \text{ кг/м}^3$ ионов Cd^{2+} .
- 9.9. В серебряно-цинковом элементе, применяемом для питания различной аппаратуры, протекает токообразующая реакция $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Zn} = 2\text{Ag} + \text{ZnO}$. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при температуре 298 К . Определите теоретическое время работы при постоянном токе $I = 0,1 \text{ А}$ элемента, в котором находится $6,54 \text{ г}$ цинка, принимая, что за время работы он будет использован полностью.
- 9.10. Рассчитайте равновесный потенциал кислородного электрода при $p_{\text{O}_2} = 21 \text{ кПа}$, $\text{pH } 7$, $T = 298 \text{ К}$.

§ 9.3. Электродные потенциалы

Электродвижущая сила элемента равна разности равновесных потенциалов положительного электрода (в элементе — катода) и отрицательного электрода (в элементе — анода).

Если потенциал одного из электродов принять равным нулю, то относительный потенциал второго электрода будет равен ЭДС элемента. Таким образом, можно определить относительный потенциал любого электрода. В на-

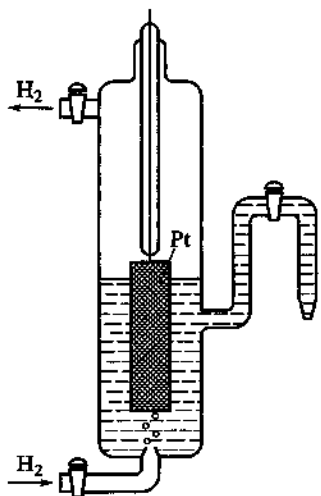


Рис. 9.5. Схема водородного электрода

стоящее время известны лишь относительные электродные потенциалы, которые используют при решении теоретических и практических задач.

Стандартный водородный электрод. За нуль принят потенциал *стандартного водородного электрода*. Такой электрод состоит из платинированной платины¹, контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 100 кПа ($\bar{p}=1$), и раствором, в котором активность ионов H^+ равна единице (рис. 9.5). Водородный электрод относится к *газовым электродам*, т.е. электродам, в которых по крайней мере один из реагентов является газообразным. Для протекания электродной реакции необходим подвод и отвод электронов, поэтому газовые электроды содержат проводники первого рода, которые непосредственно в реакции не участвуют (их ионы не переходят в раствор) и в ходе реакции не меняются. В качестве проводника первого рода для стандартного водородного электрода служит

платина. При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода на платине. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в раствор в виде ионов, оставляя в платине электроны. При этом платина заряжается отрицательно, а раствор — положительно. Возникает скачок потенциала между платиной и раствором. Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс восстановления ионов H^+ с образованием молекул водорода. Равновесие на водородном электроде можно представить в виде



Абсолютное значение потенциала водородного электрода неизвестно, но условно принимают за нуль *потенциал стандартного водородного электрода*, т.е. потенциал при $\bar{p}_{H_2}=1$ (100 кПа) и $a_{H^+}=1$ моль/л.

Водородная шкала потенциалов. Для определения потенциалов электродов по водородной шкале собирают гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый, а другим — стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева — водородный электрод, справа — измеряемый электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения потенциала цинкового электрода:

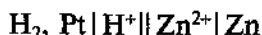
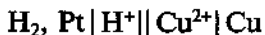


схема элемента для измерения потенциала медного электрода:

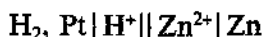


Электродвижущая сила элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов. Поскольку потенциал левого электрода условно принима-

¹ Платинированную платину получают нанесением на поверхность платины слоя высокодисперсной платины (платиновой черни).

ют равным нулю, ЭДС измеряемого элемента будет равна потенциалу правого электрода. Таким образом, электродный потенциал по водородной шкале (E) — это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева — стандартный водородный электрод. При обозначении потенциалов в нижнем индексе сначала указывают исходные вещества и затем — продукты реакции, например $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ или $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

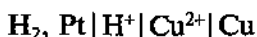
Для водородно-цинкового элемента



ЭДС равна

$$E_3 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

Для медно-водородного элемента



ЭДС рассчитывают по уравнению

$$E_3 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}.$$

Электродвижущая сила элемента и, соответственно, потенциал по водородной шкале можно определить либо экспериментально компенсационным методом, либо теоретически по известным значениям изменения энергии Гиббса токообразующих реакций. Например, в водородно-цинковом элементе протекает токообразующая реакция



По термодинамическим данным можно найти изменение энергии Гиббса ΔG этой реакции и по уравнению (9.4) рассчитать ЭДС элемента. Значение ЭДС элемента можно в свою очередь рассчитать как разность равновесных потенциалов катода (E_k) и анода (E_a) по водородной шкале:

$$E_3 = E_k - E_a. \quad (9.9)$$

Например, ЭДС элемента Даниэля — Якоби равна

$$E_3 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

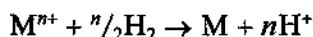
Потенциалы металлических электродов. При погружении металла в раствор собственных ионов устанавливается равновесие



При равновесии скорость растворения металла равна скорости разряда его ионов. Потенциал, устанавливающийся на электроде при равновесии, называют *равновесным потенциалом* металла. Для его измерения нужен гальванический элемент



Токообразующей в этом элементе будет реакция



Поскольку потенциал левого электрода условно принимают равным нулю, ЭДС элемента равна потенциалу электрода по водородной шкале $E_3 = E_{M^{n+}/M}$. По условию $\bar{p}_{H_2} = 1$, $\bar{a}_{H^+} = 1$, поэтому

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \bar{a}_{M^{n+}}, \quad (9.10)$$

где $\bar{a}_{M^{n+}}$ — относительная активность ионов металла.

Уравнение (9.10) называют *уравнением Нернста*. Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и подставляя в уравнение (9.10) $T = 298$ К и соответствующие значения R и F , получаем

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \bar{a}_{M^{n+}}.$$

Для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций ($a \approx c$), в уравнении (9.10) активность можно заменить концентрацией.

Величину $E_{M^{n+}/M}^\circ$ называют стандартным потенциалом металлического электрода. Значение $E_{M^{n+}/M}^\circ$ можно получить при $\bar{a}_{M^{n+}} = 1$. Тогда $\lg \bar{a}_{M^{n+}} = 0$ и $E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^\circ$. Следовательно, *стандартным потенциалом металлического электрода* называют потенциал этого электрода в растворе собственных ионов с их относительной активностью, равной единице.

Стандартные потенциалы металлических электродов в водных растворах приведены в прил. 6, которое является одновременно и рядом стандартных электродных потенциалов. Стандартные электродные потенциалы металлов указывают на меру окислительно-восстановительной способности металла и его ионов. Чем меньшее значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью этот металл обладает. Например, литий, имеющий наименьший отрицательный стандартный потенциал, относится к наиболее сильным восстановителям. И наоборот, чем более высокое положительное значение имеет потенциал металлического электрода, тем более сильной окислительной способностью обладают его ионы. Из прил. 6 видно, что наиболее сильными окислителями являются ионы золота, платины, палладия, серебра и ртути.

Потенциалы газовых электродов. Газовые электроды состоят из проводника первого рода, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Проводник первого рода служит для подвода и отвода электронов и, кроме того, является катализатором электродной реакции (ускоряет установление равновесия на электроде). Проводник первого рода не должен посылать в раствор собственные ионы. Лучше всего удовлетворяют этому условию платина и платиновые металлы, поэтому их чаще всего используют при создании газовых электродов.

В равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газообразные компоненты, поэтому электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов. Это можно показать на примере водородного и кислородного электродов. Равновесие на водородном электроде выражается уравнением $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$. Уравнение для расчета потенциала

водородного электрода можно вывести так же, как было получено уравнение для расчета потенциала металлического электрода:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{a}_{\text{H}^+}^2}{\bar{p}_{\text{H}_2}}, \quad (9.11a)$$

при $T = 298 \text{ K}$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{\bar{a}_{\text{H}^+}^2}{\bar{p}_{\text{H}_2}}, \quad (9.11b)$$

где $\bar{a}_{\text{H}^+}$ — относительная активность ионов H^+ в электролите; $\bar{p}_{\text{H}_2}$ — относительное парциальное давление водорода.

Учитывая, что $\lg \bar{a}_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, при $T = 298 \text{ K}$ получаем

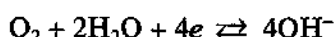
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH}.$$

Потенциал водородного электрода убывает (принимает меньшее отрицательное значение) с увеличением давления водорода и pH. Зависимость потенциала водородного электрода от pH раствора приведена на рис. 9.6.

Аналогично водородному электроду можно создать кислородный электрод. Для этого проводник первого рода, например платину, необходимо привести в контакт с кислородом и раствором, содержащим ионы, которые образуются при восстановлении кислорода (ионы OH^-):



Если на кислородном электроде протекает реакция по уравнению



то выражение для равновесного потенциала при $T = 298 \text{ K}$ имеет вид

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ + \frac{0,059}{4} \lg \frac{\bar{p}_{\text{O}_2} \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\bar{a}_{\text{OH}^-}^4}. \quad (9.12)$$

Активность воды в ходе реакции меняется мало, поэтому ее считают постоянной, величину $\frac{0,059}{4} \lg \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2$ вводят в $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ$ и получают

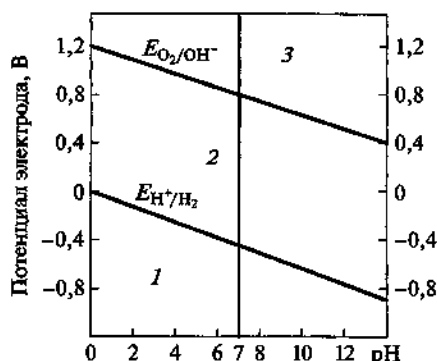


Рис. 9.6. Зависимость потенциалов водородного $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ и кислородного $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ электродов от pH среды при $\bar{p}_{\text{O}_2} = \bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ (100 кПа); 1—3 — области электродных потенциалов

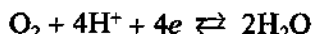
$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ + 0,01475 \lg \frac{\bar{p}_{\text{O}_2}}{\bar{a}_{\text{OH}^-}^4} \quad (9.13)$$

где $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ$ — стандартный потенциал кислородного электрода, который равен 0,401 В (при $\bar{a}_{\text{OH}^-} = 1$).

Подставляя в уравнение (9.13) значение $\bar{a}_{\text{OH}^-} = K_{\text{в}}/\bar{a}_{\text{H}^+}$ и $\lg \bar{a}_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, получаем

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,01475 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}. \quad (9.14)$$

Такую же правую часть уравнения потенциала кислородного электрода $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ можно получить для восстановления кислорода в кислой среде:



Потенциал кислородного электрода принимает более высокое положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением pH (см. рис. 9.6). По уравнению (9.14) можно рассчитать потенциал кислородного электрода при любых значениях pH и давления кислорода. Например, при pH 7,0 и давлении кислорода $\bar{p}_{\text{O}_2} = 0,21$ получим

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,01475 \lg 0,21 - 0,059 \cdot 7 = 0,80 \text{ В}.$$

Пример 9.1. Напишите уравнения электродных процессов, суммарную реакцию в элементе и рассчитайте при температуре 298 К ЭДС элемента, один из электродов которого кислородный со стандартным давлением кислорода и pH 4, а второй — цинковый с относительной активностью $\bar{a}_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-4}$.

Решение. Уравнение реакции, протекающей на кислородном электроде в кислой среде (pH 4), можно записать в виде



Потенциал кислородного электрода равен

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{2,3RT}{4F} \lg (\bar{p}_{\text{O}_2} \bar{a}_{\text{H}^+}^4) = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{2,3RT}{4F} \lg \bar{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}.$$

Подставляя в уравнение данные условия задачи, получаем

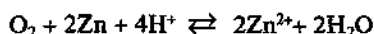
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + \frac{0,059}{4} \lg 1 - 0,059 \cdot 4 = 0,99 \text{ В}.$$

Уравнение реакции, протекающей на цинковом электроде: $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$.

Потенциал цинкового электрода согласно уравнению Нернста равен

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{2,3RT}{2F} \lg \bar{a}_{\text{Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-4} = -0,88 \text{ В}.$$

Следовательно, цинковый электрод будет анодом, а кислородный — катодом. Суммарная реакция в элементе описывается уравнением



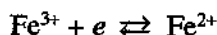
$$E_{\text{э}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,99 - (-0,88) = 1,87 \text{ В}.$$

Таким образом, из-за невозможности определения абсолютных значений потенциалов используют относительную шкалу потенциалов, в которой за нулевое значение принимают потенциал стандартного водородного электрода. Потенциалы электродов определяются природой электродных процессов и температурой.

Потенциалы металлических электродов зависят от активностей ионов металла в ионном проводнике, потенциалы газовых электродов — от активностей ионов реагирующих газов в ионном проводнике и парциальных давлений этих газов над электролитом. Стандартные электродные потенциалы являются мерой окислительно-восстановительной способности металлов и их ионов, газов и их ионов.

Потенциалы окислительно-восстановительных электродов (редокс-электродов). Любая электродная реакция, в принципе, представляет собой окислительно-восстановительную реакцию. Однако к *окислительно-восстановительным электродам (редокс-электродам)* относят только те электроды, в реакциях которых не принимают непосредственного участия ни металлы, ни газы. Такие электроды состоят из проводника первого рода, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители. К проводнику первого рода в редокс-электродах предъявляют те же требования, что и к проводнику первого рода в газовых электродах.

В качестве примера окислительно-восстановительного электрода можно привести систему



В общем виде равновесие на электроде для простых схем записывают следующим образом:

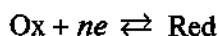


Схема электрода может быть записана в форме

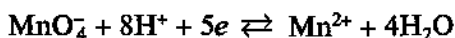


где Ox — окисленная форма вещества; Red — восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала редокс-электрода имеет вид

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\bar{a}_{\text{Ox}}}{\bar{a}_{\text{Red}}} \quad (9.15)$$

В более сложных редокс-процессах участвуют ионы OH^- или H^+ . В этих случаях, как и потенциалы кислородного и водородного электродов, редокс-потенциалы зависят от pH. Например, для системы



в которой ионы MnO_4^- являются окисленной формой вещества, а ионы Mn^{2+} — восстановленной формой вещества, потенциал определяется уравнением

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{2,3RT}{5F} \lg \frac{\bar{a}_{\text{MnO}_4^-} \bar{a}_{\text{H}^+}^8}{\bar{a}_{\text{Mn}^{2+}}} \quad (9.15a)$$

Под знаком логарифма в уравнении (9.15а) отсутствует относительная активность воды, которая при электродных реакциях (за исключением очень концентрированных растворов) остается практически постоянной и учитывается в значении E° . Подставляя значения R и F в уравнение (9.15а) и учитывая, что $\lg \bar{a}_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, при $T = 298 \text{ K}$ получаем

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + 0,012 \lg \frac{\bar{a}_{\text{MnO}_4^-}}{\bar{a}_{\text{Mn}^{2+}}} - 0,094 \text{pH}.$$

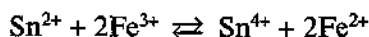
Как видно, редокс-потенциал относительно мало зависит от активностей ионов MnO_4^- и Mn^{2+} и существенно меняется в зависимости от pH раствора. Значения стандартных потенциалов некоторых редокс-электродов приведены в прил. 7.

Потенциал окислительно-восстановительных электродов служит мерой окислительной и восстановительной способности систем. Окислительная способность систем возрастает со сдвигом редокс-потенциала в сторону высоких положительных значений. Восстановительная способность систем растет со сдвигом потенциала в сторону низких отрицательных значений. Как видно из прил. 7, наиболее сильными окислителями являются ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Co^{3+} , MnO_4^- , диоксид свинца PbO_2 .

В соответствии с уравнением Нернста окислительно-восстановительная способность систем также зависит от активности окисленной и восстановительной форм вещества, а для реакций с участием ионов H^+ и OH^- и от pH. Например, окислительная способность ионов MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ растет с уменьшением pH.

Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо рассчитать ЭДС как разность потенциалов редокс-электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором ЭДС положительная.

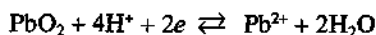
Например, реакция



при $\bar{a}_{\text{Fe}^{2+}} = \bar{a}_{\text{Fe}^{3+}} = \bar{a}_{\text{Sn}^{4+}} = \bar{a}_{\text{Sn}^{2+}} = 1$ пойдет в прямом направлении, так как ЭДС положительная при условии, что электрод $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ является катодом, т.е. электродом-окислителем:

$$E_3^\circ = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\circ = 0,62 \text{ В}.$$

Пример 9.2. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция по уравнению



при $\bar{a}_{\text{Pb}^{2+}} = 0,1$, pH 1, $T = 298 \text{ K}$.

Решение. Потенциал окислительно-восстановительного электрода определяют по уравнению

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\circ + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{\bar{a}_{\text{PbO}_2} \bar{a}_{\text{H}^+}^4}{\bar{a}_{\text{Pb}^{2+}} \bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Относительные активности веществ в твердом виде и относительную активность воды принимаем постоянными и учитываем в значении E° , поэтому уравнение для определения потенциала упрощается

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\circ + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{\bar{a}_{\text{H}^+}^4}{\bar{a}_{\text{Pb}^{2+}}}.$$

Подставляя значения R , T и F и преобразуя уравнение, получаем

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\circ + \frac{4 \cdot 0,059}{2} \lg \bar{a}_{\text{H}^+} - \frac{0,059}{2} \lg \bar{a}_{\text{Pb}^{2+}}.$$

Поскольку $\lg \bar{a}_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, уравнение приобретает вид

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\circ - 0,118 \text{pH} - 0,0295 \lg \bar{a}_{\text{Pb}^{2+}}.$$

Подставим данные условия задачи и прил. 7:

$$E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 1,455 - 0,118 \cdot 1 - 0,0295 \lg 10^{-1} = 1,455 - 0,118 + 0,0295 = +1,37 \text{ В}.$$

Таким образом, потенциалы окислительно-восстановительных электродов определяются природой редокс-процессов и температурой и зависят от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм веществ, а для реакций с участием ионов H^+ или OH^- также от pH раствора.

Ионселективные электроды. При разделении двух растворов полупроницаемой мембраной, т. е. мембраной, проницаемой не для всех ионов, возникает разность потенциалов между этими растворами, называемая *мембранным потенциалом*. В качестве разделительной мембраны широко используют стекло специального состава. Электроды со стеклянной селективной мембраной называют *стеклянными электродами*.

Стеклянный электрод для измерения pH представляет собой стеклянную трубку, которая заканчивается тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняют стандартным раствором с определенным значением pH . В этот раствор погружают электрод, обычно серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра AgCl . Стеклянный электрод погружают в раствор, pH которого необходимо измерить. Определяют разность потенциалов стеклянного электрода и каломельного электрода ($E_{\text{ст}}$), которая зависит от активности ионов водорода согласно уравнению

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^\circ + \frac{2,3RT}{F} \lg \bar{a}_{\text{H}^+} = E_{\text{ст}}^\circ - \frac{2,3RT}{F} \text{pH},$$

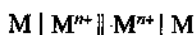
где $E_{\text{ст}}^\circ$ — стандартный потенциал стеклянного электрода, который определяется его калибровкой.

При использовании стеклянных электродов можно определять pH в диапазоне от 2 до 14.

Стеклянный электрод является разновидностью ионселективных электродов. С помощью стеклянных ионселективных электродов можно определить активности ионов: Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ti^+ . Кроме стекла в качестве полупроницаемых мембран в ионселективных электродах нашли применение твердые и жидкие полимеры, кристаллические и другие материалы. С помо-

щью ионселективных электродов с этими мембранами определяют активности ионов Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , S^{2-} и др.

- ? 9.11. Составьте схему, напишите уравнения электродных и суммарной реакций и рассчитайте ЭДС элемента, один электрод которого цинковый с активностью $a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01$ моль/л, другой — стандартный хлорный; температура 298 К.
- 9.12. Элемент, составленный из одинаковых металлов, контактирующих с растворами солей этих металлов различной концентрации (активности), называют *концентрационным*:



$$a_{\text{M}^{n+}} = x \quad a_{\text{M}^{n+}} = y \quad (x \neq y)$$

Определите ЭДС концентрационного медного элемента с активностями ионов меди Cu^{2+} $x = 10^{-1}$ моль/л у одного электрода и $y = 10^{-3}$ моль/л у другого электрода при температуре 298 К.

- 9.13. Составьте схемы двух элементов, в одном из которых свинец является анодом, а в другом — катодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите стандартные ЭДС этих элементов.
- 9.14. Изменится ли ЭДС приведенных элементов при уменьшении активности каждого вида ионов в 100 раз:
- $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$;
 - $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$?

Ответ подтвердите расчетом. Если изменится, то на сколько ($T = 298$ К)?

- 9.15. Медь можно окислить с помощью хлорида железа(III) FeCl_3 . Эту реакцию можно провести в элементе: $\text{Pt} \mid \text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2 \parallel \text{CuCl}_2 \mid \text{Cu}$. Определите стандартную ЭДС элемента при температуре 298 К. Предложите другой окислитель для растворения меди, определите стандартную ЭДС нового элемента. Можно ли окислить медь с помощью иона Sn^{2+} ? Ответ подтвердите расчетом.
- 9.16. Предложите окислитель для обезвреживания токсичного хлора ($\bar{p}_{\text{Cl}_2} = 1$, $\bar{a}_{\text{Cl}^-} = 1$) в растворе, используя данные прил. 6 и 7. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента на основе этих двух окислительно-восстановительных систем.
- 9.17. Рассчитайте равновесный редокс-потенциал электрода, на котором протекает реакция



при температуре 298 К, относительных активностях ионов Mn^{2+} и MnO_4^- , равных 1, рН 1 и рН 10. Приведите несколько веществ, которые можно окислить перманганат-ионом в кислотном и щелочном растворах.

§ 9.4. Кинетика электродных процессов.

Поляризация

Поляризация и перенапряжение. Равновесные потенциалы электродов могут быть определены в условиях отсутствия в цепи тока. При прохождении электрического тока потенциалы электродов изменяются. Изменение потенциала электрода при прохождении тока называют *поляризацией*:

$$\Delta E = E_i - E_p, \quad (9.16)$$

где ΔE — поляризация; E_i — потенциал электрода при прохождении тока; E_p — равновесный потенциал.

Термин «поляризация» используют для обозначения не только величины изменения потенциала, но и самого явления изменения потенциала электрода при прохождении тока. Поскольку поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, различают *катодную поляризацию* (ΔE_c) и *анодную поляризацию* (ΔE_a). Изменение потенциала электрода при прохождении тока называют также *перенапряжением*. Этот термин обычно используют, если известна причина изменения потенциала. Его также применяют к некоторым конкретным процессам, например к катодному выделению водорода (водородное перенапряжение).

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от протекающего через электрод тока. Из закона Фарадея следует, что ток пропорционален количеству вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, т. е. скорости электрохимической реакции. Поэтому значение тока может быть использовано для количественной оценки скорости электрохимической реакции. Поскольку электроды могут быть разными по площади, то в зависимости от площади электрода при одном и том же потенциале могут быть разные токи. Поэтому скорость реакции обычно относят к единице площади поверхности. Отношение силы тока (I) к площади электрода (S) называют *плотностью тока* (i):

$$i = I/S.$$

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют *поляризационной кривой*. На рис. 9.7 представлены поляризационные кривые двух электродов. Поляризацию электрода ΔE можно определить по разности между потенциалом при прохождении тока E_i и равновесным потенциалом E_p . Так, при некоторой плотности тока i_x поляризация первого электрода равна ΔE_1 , второго электрода — ΔE_2 . При одной и той же плотности тока поляризация второго электрода больше, чем первого. Из кривых 1, 2 на рис. 9.7 видно также, что для получения большего тока необходимо большее отклонение потенциала от его равновесного значения. Таким образом, скорость электрохимической реакции может быть увеличена за счет повышения поляризации. Соответственно, поляризация одного и того же электрода тем выше, чем больше плотность тока.

Скорость и механизм протекания электрохимических реакций изучает *электрохимическая кинетика*, или *кинетика электродных процессов*. Особенностью электрохимических реакций служит влияние потенциала на их скорость.

Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии: 1) подвод реагентов к электроду; 2) собственно электрохимическая реакция, которая может вклю-

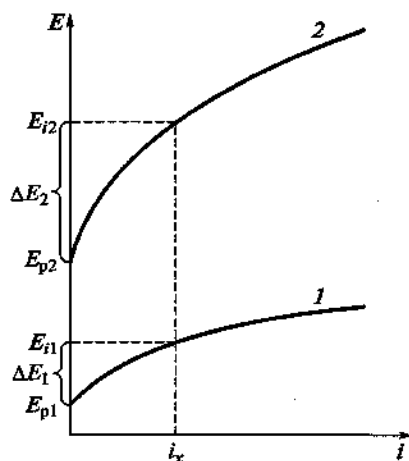


Рис. 9.7. Поляризационные кривые двух электродов

чать в себя и химические реакции; 3) отвод продуктов электрохимической реакции от электрода.

Если бы все эти стадии протекали мгновенно, то потенциал электрода при прохождении тока не изменялся и, следовательно, поляризация была бы равна нулю. Однако все три стадии протекают с конечными скоростями, причем одна из стадий часто лимитирует всю реакцию и для ее ускорения необходимо изменение потенциала электрода, т.е. поляризация. Значит, возникновение поляризации обусловлено медленным протеканием отдельных стадий электрохимического процесса. Соответственно, в зависимости от характера медленной (лимитирующей) стадии на электроде возникает либо концентрационная, либо электрохимическая поляризация.

Концентрационная поляризация. Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называют *концентрационной поляризацией* ($\Delta E_{\text{конц}}$). В свою очередь изменение концентрации реагирующих веществ в приэлектродном слое вызвано замедленностью подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции от электрода. Согласно уравнению Нернста потенциал электрода пропорционален логарифму активности ионов (в разбавленных растворах — концентрации ионов), поэтому концентрационная поляризация должна быть пропорциональна разности логарифмов активностей (концентраций) ионов в приэлектродном слое (a_s) и в объеме раствора (a_v):

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_s}{a_v} \approx \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_s}{c_v}. \quad (9.17)$$

С увеличением плотности тока растет разность между активностями (концентрациями) в приэлектродном слое и в объеме раствора и, соответственно, возрастает концентрационная поляризация:

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right), \quad (9.18)$$

где $i_{\text{пр}}$ — предельная плотность тока, которую рассчитывают по формуле

$$i_{\text{пр}} = nFc_v D / \delta. \quad (9.19)$$

Здесь c_v — концентрация реагента в объеме раствора; D — коэффициент диффузии реагента; δ — толщина диффузионного слоя.

Как видно из уравнений (9.18) и (9.19), концентрационная поляризация снижается с увеличением коэффициента диффузии и концентрации реагента и с уменьшением толщины диффузионного слоя. *Диффузионным слоем* называют тонкий слой около поверхности электрода, в котором не происходит перемешивания жидкости (отсутствует конвекция) и молекулы переносятся лишь за счет диффузии. Толщина этого слоя, а также концентрационная поляризация уменьшаются при перемешивании раствора. На рис. 9.8 приведены типичные кривые зависимости потенциал — плотность тока для концентрационной поляризации, из которых следует, что перемешивание влияет на предельный ток и концентрационную поляризацию.

Электрохимическая поляризация (перенапряжение). Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий

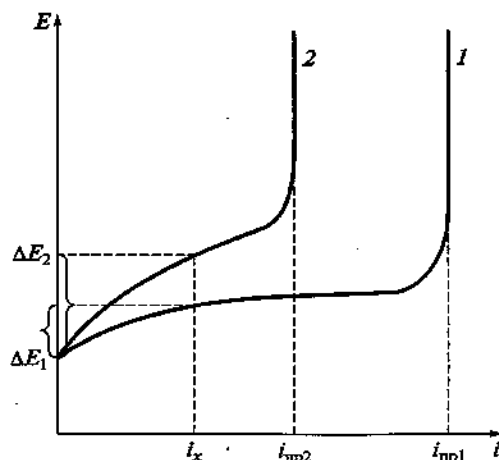


Рис. 9.8. Кривые потенциал—плотность тока при концентрационной поляризации с перемешиванием (1) и без перемешивания (2)

реакций, называют *электрохимической поляризацией (перенапряжением)*. Крупный вклад в разработку теории замедленной электрохимической стадии разряда (теории замедленного разряда) внес российский ученый А. Н. Фрумкин. Замедленность электрохимических стадий объясняется существенной перестройкой структуры реагирующих частиц в ходе реакции. Как и химические реакции, электрохимические процессы происходят лишь тогда, когда реагирующие частицы обладают энергией, которая больше или равна энергии активации.

Скорость электрохимических реакций, как и химических, может быть увеличена путем повышения температуры и применения катализаторов. При повышении температуры растет доля активных молекул. В случае применения катализатора снижается энергия активации. Энергия активации электрохимической реакции может быть также снижена при изменении потенциала электрода по сравнению с его равновесным потенциалом, т. е. при поляризации. Поскольку при уменьшении энергии активации растет скорость реакции, то увеличение поляризации приводит к ускорению электрохимической реакции, т. е. к повышению плотности тока. И чем больше энергия активации процесса, т. е. чем медленнее процесс протекает в прямом и обратном направлениях при равновесии, тем большая поляризация требуется для обеспечения определенной скорости электрохимического процесса, выражаемой через плотность тока.

Связь между электрохимическим перенапряжением ($\Delta E_{эл}$) и плотностью тока выражается *уравнением Тафеля*, которое вначале было получено эмпирически, а позднее выведено теоретически:

$$\Delta E_{эл} = a + b \lg i. \quad (9.20)$$

Константа b зависит от природы реакции и температуры; при $T = 298$ К обычно $b = 0,03 - 0,15$ (чаще всего $b = 0,10 - 0,12$). Константа a зависит от природы реакции, материала электрода, состава раствора и температуры. Как видно из уравнения (9.20), при $i = 1$ получаем $\Delta E = a$. Константы a , b опре-

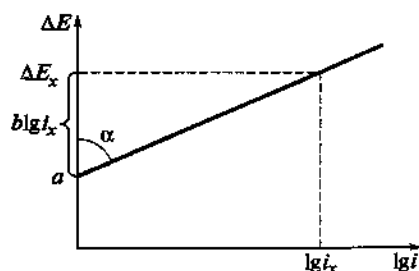


Рис. 9.9. Зависимость электрохимической поляризации электродов от $\lg i$

деляют из графиков зависимости поляризации от логарифма плотности тока (рис. 9.9). Кривая $\Delta E_{\text{эл}} = f(\lg i)$ отсекает на оси ординат ($\lg i = 0$) значение a ; тангенс угла наклона прямой равен константе b . В табл. 9.1 приведены значения a , b для реакции катодного выделения водорода на различных металлах. Минимальное водородное перенапряжение в кислотных растворах наблюдается на платине и палладии, максимальное перенапряжение — на свинце, ртути и кадмии. Перенапряжение изменяется при замене кислотных растворов на щелочные.

Электрохимическое перенапряжение (поляризация) может быть снижено применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить, используя электроды из платины, палладия и металлов группы железа. Электрохимическая поляризация уменьшается с увеличением температуры и концентрации реагента и не зависит от перемешивания раствора. Поскольку плотность тока при одной и той же силе тока уменьшается с ростом поверхности электрода, перенапряжение можно снизить за счет увеличения площади электродов.

Пример 9.3. Определите силу тока на никелевом электроде площадью 1 м^2 при выделении водорода из щелочного раствора при поляризации электрода $0,45 \text{ В}$, пользуясь данными табл. 9.1.

Решение. В соответствии с уравнением Тафеля логарифм плотности тока на никелевом электроде при поляризации $0,45 \text{ В}$ равен

$$\lg i = (\Delta E - a)/b = (0,45 - 0,65)/0,1 = -2.$$

Соответственно, плотность тока равна 10^{-2} А/см^2 . Тогда сила тока на электроде площадью 1 м^2 равна $10^{-2} \text{ А/см}^2 \cdot 10^4 \text{ см}^2 = 100 \text{ А}$.

Таблица 9.1. Значения констант a , b в уравнении Тафеля для реакции катодного выделения водорода на металлах при $T = 298 \text{ К}$, $i = 1 \text{ А/см}^2$

Металл	Растворы				Металл	Растворы			
	кислотные		щелочные			кислотные		щелочные	
	<i>a</i> , В	<i>b</i> , В	<i>a</i> , В	<i>b</i> , В		<i>a</i> , В	<i>b</i> , В	<i>a</i> , В	<i>b</i> , В
Pt	0,10	0,03	0,31	0,10	Ag	0,95	0,10	0,73	0,12
Pd	0,24	0,03	0,53	0,13	Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Co	0,62	0,14	0,60	0,14	Zn	1,24	0,12	1,20	0,12
Ni	0,63	0,10	0,65	0,10	Cd	1,40	0,18	1,05	0,16
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11	Hg	1,41	0,11	1,54	0,11
Cu	0,86	0,12	0,96	0,12	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25

Таким образом, при прохождении тока потенциал электрода изменяется, т.е. возникает поляризация электрода, которая обусловлена замедленностью какой-либо стадии или стадий процесса: подвода реагентов, отвода продуктов реакции, химической или собственно электрохимической стадии процесса. В зависимости от типа замедленной стадии поляризация может быть снижена путем перемешивания раствора, применения катализаторов, увеличения температуры, концентрации реагентов и площади поверхности электродов.

- ?** 9.18. Токсичные ионы свинца(II) можно удалить из сточных вод катодным восстановлением: $Pb^{2+} + 2e = Pb$. Рассчитайте максимальную скорость выделения свинца на катоде (предельную плотность тока) из раствора, содержащего 2,07 г/л ионов Pb^{2+} , принимая коэффициент диффузии ионов Pb^{2+} , равным $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, и толщину диффузионного слоя 10^{-4} м . Рассчитайте концентрационную поляризацию при температуре 298 К и плотности тока 9 А/м^2 . Определите массу свинца, который выделится на катоде площадью $0,5 \text{ м}^2$ при этой плотности тока за 10 ч.
- 9.19. Определите ток, затраченный на выделение водорода на электродах из платины и свинца площадью по 1 м^2 из щелочных растворов при поляризации электродов 0,5 В, учитывая константы, приведенные в табл. 9.1. Определите объем выделившегося водорода за 1 ч на этих электродах при нормальных условиях.

§ 9.5. Электролиз

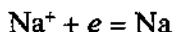
Общие понятия. *Электролизом* называют процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Ячейка для электролиза, называемая *электролизером*, состоит из двух электродов и электролита. Электрод, на котором идет реакция восстановления (*катод*), электролизера подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (*анод*), подключен к положительному полюсу источника тока.

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия¹. При плавлении происходит термохимическая диссоциация соли:



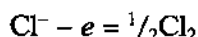
Если погрузить в расплавленную соль два нерастворимых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будут протекать реакции:

- восстановление ионов Na^{+} до металлического натрия (*катодный процесс*) на отрицательном электроде, на который поступают электроны от внешнего источника тока:

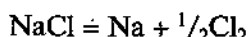


¹ Для снижения температуры плавления электролита и растворимости натрия в электролит вводят хлорид кальция или хлорид калия и фторид натрия.

- окисление хлорид-ионов Cl^- до газообразного хлора (*анодный процесс*) на положительном электроде, от которого электроны идут во внешнюю цепь:



Суммарная реакция



Электролиз подчиняется законам Фарадея и уравнениям кинетики электродных процессов. При прохождении тока изменяются потенциалы электродов электролизера, т. е. возникает электродная поляризация. Вследствие катодной поляризации потенциал катода приобретает более низкое отрицательное значение, а из-за анодной поляризации потенциал анода приобретает более высокое положительное значение (рис. 9.10). Поэтому разность потенциалов электродов при прохождении тока

$$E_i = E_{ia} - E_{ik}$$

при электролизе больше, чем разность равновесных потенциалов электродов

$$E_s = E_{p.a} - E_{p.k.}$$

Напряжение электролизера складывается из разности равновесных потенциалов E_s (ЭДС), поляризации анода ΔE_a и катода ΔE_k и падения напряжения $I(r_1 + r_2)$ в проводниках первого и второго рода:

$$U = E_s + \Delta E + I(r_1 + r_2), \quad (9.21)$$

где $\Delta E = \Delta E_k + \Delta E_a$; r_1, r_2 — сопротивление проводников первого и второго рода (электродов и электролита) соответственно.

Таким образом, напряжение электролизера с увеличением силы тока возрастает вследствие поляризации и сопротивления электродов и электролита.

Увеличение напряжения по сравнению с ЭДС приводит к перерасходу электрической энергии по сравнению с энергией, рассчитанной по уравнениям химической термодинамики. Из уравнения (9.21) следует, что напряжение может быть снижено за счет уменьшения сопротивления электродов и электролита, а также поляризации электродов. Внутреннее сопротивление электролизера можно снизить путем применения электролита с высокой удельной электрической проводимостью, повышения температуры и уменьшения расстояния между электродами. Поляризация (концентрационная и электрохимическая) может быть снижена благодаря увеличению поверхности электродов, температуры, концентрации реагента, перемешиванию, а также уменьшению тока и применению электродов-катализаторов. Иногда поляризация при электролизе играет

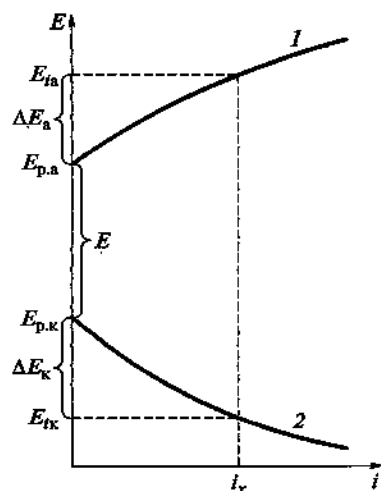


Рис. 9.10. Поляризация анода (1) и катода (2) при электролизе

положительную роль. Например, вследствие поляризации выделения водорода удается осадить на катоде в водных растворах некоторые металлы, имеющие отрицательный потенциал (см. далее).

Последовательность электродных процессов. В рассмотренном примере электролиза расплава хлорида натрия в электролите находились катионы и анионы одного вида, поэтому схема электролиза была простая. Часто в электролите присутствуют катионы и анионы нескольких видов. Например, в водных растворах солей кроме анионов и катионов соли всегда имеются ионы H^+ и OH^- :



При наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекул электрохимически активных веществ возможно протекание нескольких электродных реакций. Рассмотрим их последовательность. Поскольку на катоде идет реакция восстановления, т.е. присоединение электронов окислителем, то в первую очередь должны реагировать наиболее сильные окислители. На катоде прежде всего протекает реакция с наибольшим положительным потенциалом.

Для *катодного восстановления* при электролизе водного раствора электролита все окислители можно разделить на три группы.

1. Ионы металлов, потенциалы которых имеют существенно более низкие отрицательные значения, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы щелочных, щелочноземельных и других металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов (см. прил. 6) выше (левее) алюминия. В водных растворах разряд этих ионов на катоде практически не происходит, так как на катоде выделяется водород: $2H^+ + 2e = H_2$. Металлы могут быть получены электролизом их расплавленных солей, в которых ионы H^+ отсутствуют.

2. Окислители, потенциал которых имеет более высокое положительное значение, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , платиновых металлов, а также кислород, галогены (см. прил. 6), диоксид свинца, перманганат-ион и др. (см. прил. 7). При наличии этих веществ в растворе или вблизи электрода они разряжаются в первую очередь и разряд ионов H^+ не происходит.

3. Ионы, потенциал которых относительно мало отличается от потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и других металлов, находящихся в ряду стандартных электродных потенциалов между алюминием и водородом (см. прил. 6). При сравнении стандартных потенциалов этих металлов и водорода можно было бы сделать вывод о невозможности выделения металлов на катоде. Однако следует учесть, что, во-первых, стандартный потенциал водородного электрода относится к активности ионов H^+ , равной 1, т.е. $pH = 0$. С увеличением pH потенциал водородного электрода принимает некоторое отрицательное значение (см. рис. 9.6). Например, при $pH = 5,0$, $\bar{p}_{H_2} = 1$, $T = 298$ К получим $E_{H^+/H_2} = -0,059pH = -0,295$ В. Отметим, что потенциалы металлов в области, где не происходит выделения их нерастворимых гидроксидов, от pH не зависят. Как видно, при $pH = 5,0$ потенциал водородного электрода становится меньше стандартных потенциалов олова, свинца, кобальта и никеля. Кроме того, выделение водорода на многих

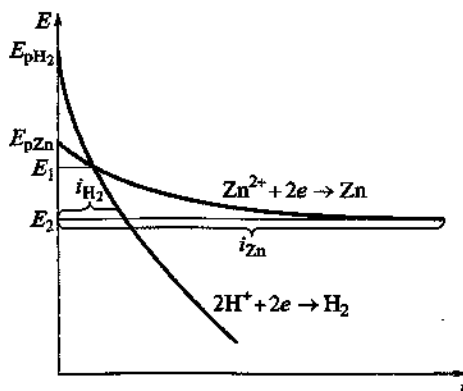


Рис. 9.11. Поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка

катадах происходит с более высокой поляризацией (перенапряжением; см. табл. 9.1) по сравнению с поляризацией (перенапряжением) разряда многих металлов. При некоторой плотности тока потенциал выделения водорода становится меньше, чем потенциал выделения металла. Как видно на рис. 9.11, равновесный потенциал цинкового электрода меньше потенциала водородного электрода, при малых плотностях тока на катоде выделяется только водород. Однако водородное перенапряжение электрода больше, чем перенапряжение цинкового электрода, поэтому при повышении плотности тока начинает выделяться на электроде и цинк. При потенциале E_1 плотности токов выделения водорода и цинка одинаковы, а при потенциале E_2 — $i_{Zn} \gg i_{H_2}$, т. е. на электроде выделяется в основном цинк.

При электролизе часть количества электричества расходуется на выделение водорода, часть — на выделение цинка.

Доля общего количества электричества (в процентах), которая расходуется на выделение одного из веществ, называется *выходом по току* этого вещества:

$$B_j = \frac{Q_j}{Q} 100 \%, \quad (9.22)$$

где B_j — выход по току j -го вещества; Q_j — количество электричества, израсходованное на превращение j -го вещества; Q — общее количество электричества, прошедшее через электрод.

Из рис. 9.11 следует, что выход по току цинка растет с увеличением катодной поляризации. Для данного примера высокое водородное перенапряжение — явление положительное.

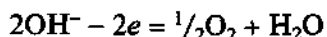
Из водных растворов удастся выделять на катоде марганец, цинк, хром, железо, кадмий, кобальт, никель, олово и другие металлы.

На аноде протекают реакции окисления, т. е. отдача электронов восстановителями, поэтому в первую очередь на аноде должны реагировать наиболее сильные восстановители — вещества, имеющие наименьший отрицательный потенциал. На аноде при электролизе водных растворов может протекать несколько процессов:

- растворение металла



- окисление ионов OH^-



- окисление других веществ, присутствующих в растворе или около электрода



Если потенциал металлического анода имеет более низкое отрицательное значение, чем потенциал окисления ионов OH^- или других веществ, присутствующих в растворе, в газовой фазе около электрода или на электроде, то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с растворимым анодом. Если потенциал металлического анода близок к потенциалу других электродных процессов, то наряду с растворением металла на аноде протекают другие процессы, например разряд ионов OH^- . В этом случае также говорят об электролизе с растворимым анодом, но учитывают и другие анодные процессы.

Если потенциал металла или другого проводника первого рода, используемого в качестве анода, имеет более высокое положительное значение, то протекает электролиз с нерастворимым анодом. В качестве нерастворимых анодов применяют золото и платиновые металлы, диоксид свинца, оксид рутения и другие вещества, имеющие положительные значения равновесных электродных потенциалов, а также графит. Некоторые металлы практически не растворяются из-за пассивации, вызывающей высокую анодную поляризацию, например никель и железо в щелочном растворе, свинец в серной кислоте, титан, тантал, нержавеющая сталь. Явление торможения анодного растворения металла из-за образования защитных слоев называют *пассивацией металла* (см. § 10.3).

При электролизе с нерастворимым анодом на электроде могут окисляться либо ионы OH^- , либо другие ионы, либо недиссоциированные молекулы восстановителей, присутствующие в растворе. Как видно из рис. 9.6, потенциал кислородного электрода в широкой области pH ниже отрицательных потенциалов галогенидных ионов (за исключением иона I^-), однако при наличии в растворе ионов галогенов вследствие высокой поляризации реакции выделения кислорода в первую очередь на аноде выделяется иод, затем — бром. При наличии ионов Cl^- в растворе при малых плотностях тока идет выделение кислорода, при высоких плотностях тока наряду с этой реакцией происходит также окисление ионов Cl^- и выделение Cl_2 (рис. 9.12). Фтор из-за положительного значения потенциала не может быть выделен из водных растворов на аноде, его получают электролизом расплавленных фторидов. На аноде не окисляются также ионы SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , NO_3^- , поэтому в их присутствии в растворе на нерастворимом аноде протекает лишь реакция выделения кислорода¹.

¹ Ионы SO_4^{2-} могут окислять до $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при высоком анодном потенциале (см. прил. 7), который обычно не достигается.

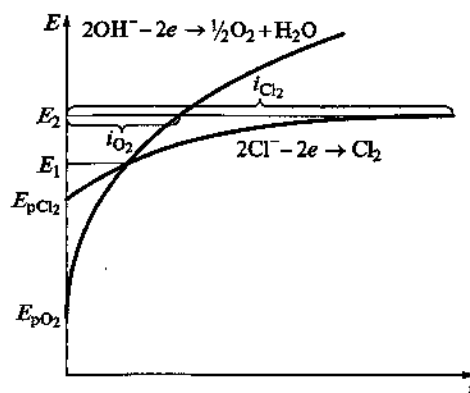
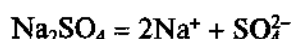


Рис. 9.12. Поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора

Рассмотрим электролиз водных растворов солей Na_2SO_4 и NaCl с нерастворимым анодом.

1. Раствор Na_2SO_4 при $\bar{a}_{\text{Na}^+} = 1$. В растворе Na_2SO_4 имеются ионы Na^+ , SO_4^{2-} , H^+ и OH^- :



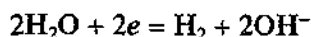
В нейтральной среде (рН 7,0) потенциал водородного электрода при $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$ и $T = 298 \text{ K}$ равен

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В.}$$

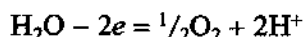
Поскольку $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\circ = -2,7 \text{ В} \ll E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, на катоде будет выделяться водород. На аноде может выделяться только кислород.

При электролизе раствора Na_2SO_4 протекают реакции по уравнениям:

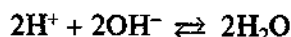
■ на катоде



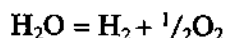
■ на аноде



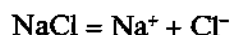
■ в растворе



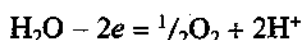
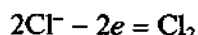
Суммарной является реакция разложения воды



2. Раствор NaCl при $\bar{a}_{\text{Na}^+} = 1$ и $\bar{a}_{\text{Cl}^-} = 1$. В растворе NaCl имеются ионы Na^+ , Cl^- , H^+ и OH^- :



На катоде будет выделяться водород. На аноде возможны две реакции по уравнениям

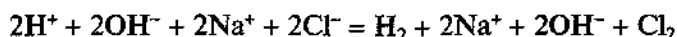


При $\bar{a}_{\text{Cl}^-} = 1,0$ имеем $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,356$ В.

В нейтральном растворе равновесный потенциал кислородного электрода при $\bar{p}_{\text{O}_2} = 1$ согласно уравнению (9.12) равен

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059\text{pH} = +0,81 \text{ В.}$$

Как видно, равновесный потенциал кислородного электрода ниже равновесного потенциала хлорного электрода. Однако выделение кислорода протекает со значительно более высокой поляризацией, чем выделение хлора (см. рис. 9.12), поэтому при малых плотностях тока выделяется лишь кислород, при потенциале E_1 токи на выделение хлора и кислорода сравниваются, а при потенциале E_2 (высокая плотность тока) выделяется в основном хлор. Таким образом, при электролизе раствора NaCl на катоде выделяется водород, на аноде в основном — хлор, т.е. идет процесс



Пример 9.4. Определите, сколько граммов цинка выделится на катоде при электролизе раствора сульфата цинка в течение 1 ч при токе 26,8 А, если выход по току цинка равен 50 %.

Решение. Согласно закону Фарадея (см. уравнение (9.1)):

$$m = M_z Q / F = M_z I \tau / 96\,500,$$

где I — сила тока; τ — продолжительность электролиза.

Масса 1 моля эквивалентов цинка в сульфате цинка ZnSO_4 равна $65,38 : 2 = 32,69$ г. Подставив в уравнение закона Фарадея значения, определим массу цинка, который должен выделиться:

$$m_{\text{Zn}} = 32,69 \cdot 26,8 \cdot 3\,600 : 96\,500 = 32,69 \text{ г.}$$

Выход по току цинка составляет 50 %, поэтому фактически на катоде выделится только $32,69 \cdot 50 : 100 = 16,345$ г цинка.

Пример 9.5. Сколько граммов гидроксида калия образовалось около катода при электролизе раствора сульфата калия, если на аноде выделилось 11,2 л кислорода (н. у.)?

Решение. Объем 1 моля эквивалентов кислорода (н. у.) равен $22,4 : 4 = 5,6$ л. Следовательно, 11,2 л кислорода составляет 2 моля эквивалентов. Столько же, т.е. 2 моля эквивалентов KOH образовалось около катода: $56,11 \cdot 2 = 112,22$ г (масса 1 моля эквивалентов KOH — 56,11 г).

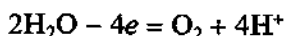
Применение электролиза. Электролиз широко используют в различных областях промышленности. Практически нет ни одной отрасли техники, где бы ни применялся электролиз. Остановимся на некоторых широко распространенных областях применения электролиза.

Электролиз в металлургии. Электролизом водных растворов солей получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы. На

катоде происходит разряд ионов металла из растворов, которые получают в результате физической и химической обработки руд

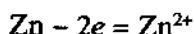


В этих процессах используют нерастворимые аноды, на которых обычно выделяется кислород

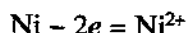


Метод электролиза используют для рафинирования (очистки) металлов: меди, серебра, золота, свинца, олова и др. Анодом при рафинировании служит очищаемый металл. На аноде растворяются основной металл и примеси, потенциал которых меньше отрицательного потенциала основного металла. Примеси, имеющие более высокий положительный потенциал, не растворяются и выделяются из анода в виде шлама. На катоде в первую очередь выделяется металл, имеющий наибольший положительный потенциал. Поскольку потенциалы золота, меди, серебра, свинца и олова выше, чем потенциалы других металлов (примесей), эти металлы в первую очередь выделяются на катоде, а примеси остаются в растворе. При малой концентрации примесей их потенциалы в соответствии с уравнением Нернста сдвигаются в сторону отрицательных значений, что способствует преимущественному выделению на катоде основного металла.

Рассмотрим, например, рафинирование чернового никеля, содержащего примеси цинка и меди и служащего анодом в электролизере. На аноде в первую очередь растворяется металл с наименьшим отрицательным потенциалом. Поскольку $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} < E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} < E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ}$, то первым растворяется цинк:



затем основной металл — никель:



Примесь меди, имеющая более высокий положительный потенциал, не растворяется и выделяется в осадок (шлам) в виде частиц металла. В растворе окажутся ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} , причем $c_{Ni^{2+}} \gg c_{Zn^{2+}}$, так как цинк является примесью. На катоде в первую очередь осаждается металл с наибольшим положительным потенциалом, т.е. никель, так как $E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} > E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ}$. Поэтому на катоде осаждается чистый никель. Таким образом, в результате рафинирования никель осаждается на катоде, медь уходит в шлам, а цинк переходит в раствор.

Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий, кальций, а также сплавы некоторых металлов. При получении некоторых металлов электролизом расплавов возникают серьезные экологические трудности. Например, при электролитическом получении алюминия из расплавов, содержащих фтор, в атмосферу могут улетучиваться токсичные соединения фтора. При использовании графитовых анодов последние окисляются с образованием токсичных соединений (оксид углерода(II), синильная кислота HCN и т.д.). При замене графитовых анодов на полупроводниковые оксидные на последних выделяется кислород и производство ста-

новится менее вредным. При электролитическом получении магния может образоваться очень токсичный диоксин. Для предупреждения этого выделяющийся на аноде хлор не должен контактировать с ароматическими органическими соединениями.

Электролиз в химической промышленности. К наиболее крупномасштабному электролитическому процессу в химической промышленности относится электролиз раствора хлорида натрия с получением газообразного хлора на аноде, водорода на катоде и раствора щелочи в катодном пространстве (см. § 9.6). Кроме того, электролизом получают фтор из расплава смеси HF и NaF , водород и кислород из воды (для снижения сопротивления электролиз ведут в растворе NaOH), диоксид марганца из раствора MnSO_4 , окислители: пероксид водорода, перманганат калия, гипохлорит, хлораты, хроматы, некоторые органические вещества, например анилин из нитробензола.

Получение гальванических покрытий. Гальваническими называют металлические покрытия, нанесенные на поверхность какого-либо изделия методом электролиза. Гальваническим способом можно получить покрытия всеми металлами и сплавами, которые могут выделяться на катоде. Толщина покрытий в зависимости от их назначения составляет 1 — 100 мкм.

Гальванические покрытия широко применяют во многих областях техники. Гальванические покрытия выполняют различные функции:

- защита от коррозии: цинкование, кадмирование, лужение и др.;
- защита от коррозии и придание красивого внешнего вида (защитно-декоративные): никелирование, хромирование, серебрение и золочение;
- повышение электрической проводимости: меднение, серебрение, золочение;
- повышение твердости и износостойкости: хромирование, родирование, палладирование;
- получение магнитных пленок: осаждение сплавов никель — кобальт и железо — никель;
- улучшение отражательной способности поверхности: серебрение, родирование, палладирование, хромирование;
- улучшение способности к пайке: лужение, осаждение сплава олово — свинец;
- уменьшение коэффициента трения: свинцевание, хромирование, осаждение сплавов олово — свинец, индий — свинец и др.

Нанесение гальванических покрытий проводят в электролизере, называемом *гальванической ванной*. Катодом служит изделие, на которое наносят покрытие. На катоде идет процесс восстановления находящихся в растворе электролита ионов металла (электроосаждение металла): $\text{M}^{n+} + ne \rightarrow \text{M}$. Анодом обычно служит тот же металл, что и металл покрытия. Процесс на аноде противоположен процессу на катоде: $\text{M} - ne \rightarrow \text{M}^{n+}$.

Электролиз с растворимым анодом имеет большие достоинства, так как равновесные потенциалы анода и катода одинаковы и напряжение электролизера является лишь суммой поляризации и омических потерь. Кроме того, содержание ионов металла в растворе остается постоянным, так как расход ионов на катоде компенсируется поступлением их с анода.

Иногда применение растворимых анодов невозможно, например при хромировании, так как металлический хром очень быстро растворяется химиче-

ски и раствор пересыщается солями хрома(VI). Поэтому ведут электролиз с нерастворимыми анодами, и на аноде выделяется кислород.

В состав растворов для получения гальванических покрытий кроме соли металла, осаждаемого на катоде, вводят добавки, увеличивающие электрическую проводимость раствора (например, серную кислоту, сульфат натрия), активирующие анодный процесс (например, хлорид натрия), а также обеспечивающие постоянное значение pH раствора (буферные добавки). Кроме того, введение некоторых добавок, называемых блескообразователями, позволяет получить на катоде металлические покрытия, не требующие механической или электрохимической полировки.

Если обрабатываемое изделие имеет сложную форму, то возникает задача — обеспечить равномерное осаждение металла по всей поверхности изделия, так как плотность тока на выступах, расположенных ближе к аноду, а значит, и толщина осадка металла на выступах будут больше, чем в углублениях. Для более равномерного осаждения металла используют несколько способов, в том числе повышение катодной поляризации. Поскольку поляризация возрастает с увеличением плотности тока, на выступающих участках она будет выше, чем в углублениях. Это вызовет перераспределение тока и соответственно толщины осадка в сторону большей равномерности. Катодную поляризацию повышают, используя комплексные соединения, поверхностно-активные вещества.

Для обеспечения прочного сцепления металла-покрытия с основным металлом необходимо перед нанесением покрытия удалить с поверхности основного металла загрязнения и оксиды. Это достигается обезжириванием поверхностей в органических растворителях или щелочах, травлением их в растворах кислот и тщательной промывкой в воде.

Электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов. Анодная обработка изделий для придания им требуемой формы получила название *электрохимической обработки металлов (ЭХОМ)*. Этот способ позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации и металлы, которые механически либо вообще не могут быть обработаны, либо обрабатываются с большим трудом (например, очень твердые металлы и сплавы). Кроме того, инструмент (катод) при этом не изнашивается, а обработка не влечет изменения структуры металла. К недостаткам ЭХОМ относится большой расход энергии, поэтому этот метод не применяют для обработки обычных металлов, сплавов и изделий простой конфигурации. Как и при обычном электролизе с растворимыми анодами, при ЭХОМ происходит анодное растворение металла: $M - ne \rightarrow M^{n+}$. На катоде, который при электрохимической обработке называют инструментом, обычно выделяется водород: $2H^+ + 2e = H_2$.

Особенностью ЭХОМ по сравнению с другими методами электролиза является высокая скорость растворения металлов. Плотность тока при ЭХОМ в сотни и тысячи раз выше плотности тока других электрохимических процессов. Для обеспечения высоких скоростей процесса (высоких плотностей тока) при относительно невысоких напряжениях необходимо снизить сопротивление и поляризацию электродов. Для этого уменьшают зазор между электродами (до 0,1 мм) и используют раствор электролита с высокой электрической проводимостью. Для снижения поляризации и предотвращения пассивации анода необходимо принудительно с высокой скоростью выводить про-

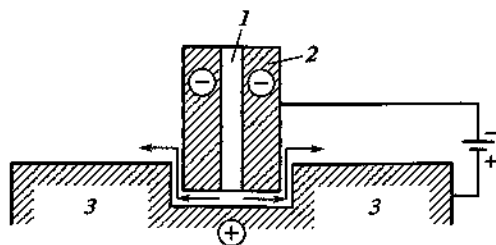


Рис. 9.13. Схема электрохимической обработки металлов:

1 — раствор электролита; 2 — катод (инструмент); 3 — анод (изделие)

дукты анодного растворения металла из зазора между анодом и катодом. Электрохимически обрабатываемое изделие служит анодом и растворяется при прохождении тока (рис. 9.13). К отрицательному полюсу источника тока подключают катод (инструмент), обычно изготавливаемый из стали. На катоде выделяется водород. Между электродами сохраняют небольшой зазор, по мере растворения анода передвигают катод, чтобы сохранить малое расстояние между анодом и катодом. В зазор между электродами подают под давлением раствор электролита.

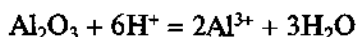
В установке, показанной на рис. 9.13, раствор электролита подают через полость в центре катода. Раствор электролита выносит из межэлектродного пространства продукты анодного растворения и газообразные продукты катодной реакции. Последние затем удаляют в атмосферу, а продукты растворения тем или иным способом выводят из раствора электролита. В качестве растворов электролитов для обработки сталей и многих цветных металлов (никеля, меди, кобальта, титана) и их сплавов применяют раствор NaCl ; для обработки алюминия, цинка, олова и их сплавов — раствор NaNO_3 ; для обработки молибдена и вольфрама — раствор NaOH .

В настоящее время ЭХОМ используют для обработки лопаток турбин, штампов и пресс-форм, твердых и тугоплавких металлов и сплавов, для получения и обработки отверстий и полостей, для фрезерования, точения и шлифования различных изделий, заточки инструмента.

Анодное оксидирование (анодирование). Этот способ широко применяют для обработки металлов и прежде всего алюминия. Алюминиевое изделие играет роль анода электролизера. Электролитом служит раствор серной, ортофосфорной, хромовой, борной или шавелевой кислот. Катодом может быть металл или сплав, не взаимодействующий с раствором электролита, например нержавеющая сталь или свинец. На катоде выделяется водород, на аноде происходит образование оксида алюминия Al_2O_3 . Суммарный процесс на аноде можно представить следующим образом:



Механизм реакции имеет сложный характер. Электродная реакция протекает в несколько стадий. Наряду с образованием оксида происходит его частичное растворение в кислоте:



В результате пленка становится пористой, через поры пленки проникают ионы и процесс роста пленки продолжается. Полученная пленка Al_2O_3 имеет ценные свойства. Она весьма пористая, причем размеры пор очень малы. Вследствие этого пленка может быть пропитана различными составами, повышающими коррозионную стойкость поверхности. Красители также могут придать поверхности разнообразную окраску, что используют при декоративной обработке алюминия и его сплавов.

Оксидная пленка на алюминии имеет высокую твердость, поэтому после анодирования и пропитки оксидного слоя смазкой значительно повышается износостойкость деталей. В растворах борной, шавелевой и лимонной кислот получают тонкие плотные пленки с высоким электросопротивлением, например на алюминии высокой чистоты получают пленки с электросопротивлением 10^{14} Ом · см. Поэтому оксидирование используют для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах.

Кроме алюминия проводят также электрохимическое оксидирование магния, меди и титана, например, по реакции



Таким образом, под действием электрического тока на электродах происходят процессы, называемые электролизом. Последовательность электродных процессов определяется значениями потенциалов этих процессов и поляризации при их протекании. Электролиз нашел применение в различных отраслях техники, причем области его использования непрерывно расширяются. Например, в последние годы разработаны электрохимические преобразователи информации и электрохромные устройства, в основе действия которых лежат законы электролиза.

- ?** 9.20. Рассчитайте объемы выделившихся на аноде хлора и кислорода из раствора хлорида натрия при нормальных условиях за 10 ч при силе тока 30 А и выходе по току хлора 90 %. Какой процесс протекает при этом на катоде?
- 9.21. Сколько граммов серной кислоты образовалось около нерастворимого анода при электролизе раствора сульфата натрия, если на аноде выделился кислород объемом 1,12 л (н. у.)? Вычислите массу вещества, выделившегося на катоде.
- 9.22. На электролитическое рафинирование в водных растворах серной кислоты поступила медь, содержащая примеси цинка и серебра. Какие процессы будут протекать на аноде и катоде? Где окажутся в результате рафинированные серебро, медь и цинк? Сколько часов потребуются для проведения электролиза при силе тока 100 А, чтобы на катоде осадилась медь массой 1,37 кг при выходе по току меди 100 %?
- 9.23. Электрохимическое хромирование проводят из раствора хромовой H_2CrO_4 и серной кислот. Какие процессы протекают на нерастворимом аноде и катоде? Рассчитайте время, необходимое для получения хромового покрытия толщиной 20 мкм при плотности тока 1 кА/м², выходе по току хрома 30 % и плотности хрома 7,14 г/см³. Рассчитайте объемы газов (н. у.), выделившихся на единице площади (1 м²) анода и катода за это время.
- 9.24. Рассчитайте время, необходимое для электрохимического фрезерования в никеле канавки длиной 10 см, шириной 1 см и глубиной 0,1 см при силе тока 100 А, выходе по току 50 % и плотности никеля 8,9 г/см³.

§ 9.6. Химические источники тока

Одним из наиболее перспективных является электрохимический способ преобразования химической энергии в электрическую, который осуществляют в химических источниках тока. К достоинствам последних относятся высокий коэффициент полезного действия (КПД), бесшумность, безвредность, возможность использования в космосе и под водой, в переносных устройствах, на транспорте и т.п. К химическим источникам тока относят гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы.

Гальванические первичные элементы. *Гальваническими первичными элементами*¹ называют устройства для прямого преобразования химической энергии заключенных в них реагентов в электрическую. Реагенты (окислитель и восстановитель) входят непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. После расхода реагентов элемент не может больше работать. Таким образом, это — источник тока однократного непрерывного действия или с перерывами; поэтому его еще называют первичным химическим источником тока. Гальванический элемент характеризуется ЭДС, напряжением, мощностью, емкостью и энергией, которую он может отдать во внешнюю цепь, а также сохраняемостью. *Электродвижущая сила элемента* определяется термодинамическими функциями протекающих в нем процессов (см. § 9.2). *Напряжение элемента* U меньше ЭДС из-за поляризации электродов и омических потерь:

$$U = E_0 - I(r_1 + r_2) - \Delta E, \quad (9.23)$$

где E_0 — ЭДС элемента; I — сила тока; r_1, r_2 — сопротивление проводников соответственно первого и второго рода внутри элемента; ΔE — поляризация элемента, равная сумме катодной и анодной поляризаций.

Поляризация возрастает с увеличением плотности тока (см. § 9.5). Кроме того, при увеличении плотности тока растет падение напряжения из-за сопротивления. Таким образом, при увеличении плотности тока напряжение элемента падает. По мере работы элемента (разряда) уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, поэтому в соответствии с уравнением Нернста ЭДС элемента уменьшается. Кроме того, возрастает поляризация элемента. Потому при разряде элемента напряжение его постепенно снижается. Кривую изменения напряжения во времени в процессе разряда называют *разрядной кривой элемента*. Чем меньше меняется напряжение при разряде элемента, тем больше возможностей применения элемента.

Емкость элемента — это количество электричества, которое источник тока отдает при разряде. При увеличении тока разряда и снижении температуры, особенно ниже нуля по Цельсию, степень превращения реагентов и емкость элементов снижаются.

Энергия элемента равна произведению его емкости на напряжение. Она возрастает с увеличением количества вещества реагентов, запасенных в элементе и до определенных пределов с увеличением температуры. Увеличение

¹ Принцип работы гальванического первичного элемента был рассмотрен на примере элемента Даниэля — Якоби (см. § 9.2).

тока разряда приводит к уменьшению энергии. Уменьшение рабочей температуры ниже нуля по Цельсию приводит к снижению энергии элемента. Для сравнения элементов используют *удельную энергию*, т.е. энергию, отнесенную к единице массы или объема элемента. Более высокую удельную энергию можно получить в элементах с большим значением ЭДС, малой массой моля эквивалентов и высокими степенями превращения реагентов.

Сохраняемостью называют срок хранения элемента, в течение которого его характеристики остаются в заданных пределах. Ухудшение характеристик элементов вызывается коррозией электродов и другими побочными реакциями. С увеличением температуры сохраняемость элементов уменьшается.

Восстановителями (анодами) обычно служат цинк, литий и магний, окислителями (катодами) — оксиды металлов (марганца, меди, серебра) и серы, хлориды (меди и свинца), сульфиды железа, а также кислород воздуха и пр.

Наиболее массовым является производство марганцево-цинковых элементов, широко применяемых для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитофонов, карманных фонарей и др. Анодом в элементе служит цинковый электрод, катодом — электрод из смеси диоксида марганца с графитом, токоотводом — графит. В качестве электролита используют пасту, состоящую из растворов хлорида аммония и хлорида цинка с добавкой муки или крахмала (загустителя), или бумагу, пропитанную раствором КОН. Схема элемента с солевым электролитом:



На аноде происходит анодное окисление цинка, на катоде Mn(IV) восстанавливается до Mn(III) .

Разрядная кривая элемента приведена на рис. 9.14 (кривая 1), а характеристики элементов в прил. 8. Элементы относительно недороги, но напряжение их заметно падает во времени, с увеличением нагрузки и особенно резко при отрицательных температурах. Элементы с такими же реагентами, но с щелочным электролитом (КОН) имеют более высокие характеристики (см. рис. 9.14, кривая 2; прил. 8). При замене диоксида марганца пористым угольным электродом, который содержит катализатор восстановления кислорода воздуха, поступающего в элемент через специальные отверстия и каналы, существенно улучшаются параметры первичного элемента (см. рис. 9.14, кривая 4; прил. 8).

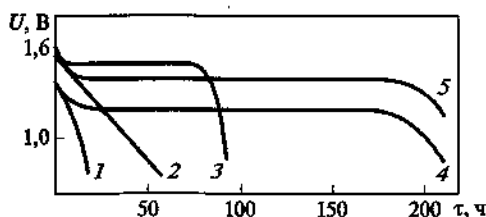


Рис. 9.14. Разрядные кривые первичных элементов одинаковой массы: марганцево-цинкового с солевым (1) и щелочным (2) электролитом, серебряно-цинкового (3), воздушно-цинкового (4) и сульфиджелезно-литиевого с неводным раствором электролита (5)

Высокое напряжение и высокую удельную энергию (см. рис. 9.14, кривая 3; прил. 8) имеют серебряно-цинковые элементы, но они весьма дороги из-за высокой цены оксида серебра.

Напряжение элементов можно увеличить при использовании анодов, имеющих электроотрицательный потенциал, например магния. Такие аноды в водных растворах взаимодействуют с водой с выделением водорода, что приводит к потере емкости элемента при хранении (к саморазряду). Поэтому разработаны резервные элементы, которые приводят в рабочее состояние (активируют) непосредственно перед началом их использования. Примером такого элемента может служить медно-хлоридно-магниевый, в котором анодом служит магний, окислителем — хлорид меди(I), электролитом — сухой хлорид натрия. Элемент хранят в сухом состоянии и перед использованием заливают водой. Элементы могут храниться длительное время и имеют приемлемые характеристики (см. прил. 8).

Коррозию можно предотвратить путем применения неводных растворов электролитов, в которых устойчивы даже щелочные металлы. Разработаны элементы с литиевыми анодами, неводными растворами электролитов (в пропиленкарбонате и др.) и катодными материалами на основе оксида марганца, оксида меди, сульфида железа, фтороуглерода (CF_x), тионилхлорида $SOCl_2$ и др. Такие элементы характеризуются стабильным напряжением (см. рис. 9.14), высокой удельной энергией, сохраняемостью (см. прил. 8) и способностью работать при отрицательных (до $-50^\circ C$) температурах. Их используют в электронной аппаратуре, часах, портативных ЭВМ, кинокамерах, медицинских приборах, а также в военной технике.

Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. Если окислитель и восстановитель хранят вне элемента и в процессе работы подают к электродам, которые не расходуются, то элемент может работать длительное время. Такие элементы называют *топливными*. В топливных элементах химическая энергия восстановителя (топлива) и окислителя, непрерывно и раздельно подаваемых к электродам, непосредственно превращается в электрическую энергию. В топливных элементах используют жидкие или газообразные восстановители (водород, метанол, метан) и окислители (обычно кислород воздуха).

Рассмотрим работу топливного элемента (рис. 9.15) на примере кислородно-водородной системы с щелочным электролитом. В таком элементе происходит превращение химической энергии реакции окисления водорода $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ в электрическую энергию. К аноду подводят топливо (восстановитель),

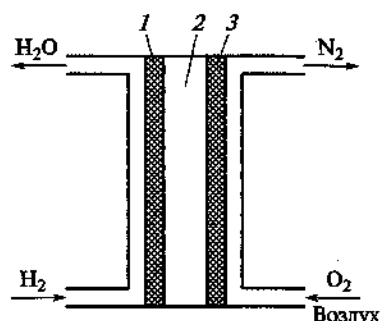


Рис. 9.15. Схема кислородно-водородного топливного элемента:

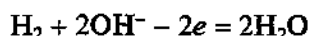
1 — анод; 2 — электролит; 3 — катод

в данном примере водород, к катоду — окислитель, обычно чистый кислород или кислород воздуха. Схема кислородно-водородного топливного элемента может быть записана в виде

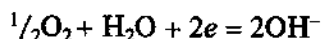


где М — проводник первого рода, играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода.

На аноде топливного элемента протекает реакция окисления водорода



На катоде восстанавливается кислород



Во внешней цепи происходит движение электронов от анода к катоду, а в растворе — движение ионов OH^- от катода к аноду. Суммированием уравнений анодной и катодной реакций получаем уравнение токообразующей реакции



В результате протекания этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую.

Топливные элементы характеризуются ЭДС, напряжением, мощностью и КПД. Электродвижущую силу топливного элемента можно рассчитать по уравнению (9.3). Например, стандартная ЭДС водородно-кислородного топливного элемента равна

$$E^\circ = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{2F} = -\frac{-237 \text{ кДж/моль}}{2 \cdot 96,5 \text{ кДж/(В} \cdot \text{моль)}} = 1,23 \text{ В},$$

где ΔG_{298}° — изменение стандартной энергии Гиббса образования воды при $T = 298 \text{ К}$.

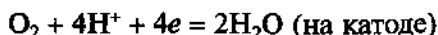
Для большинства топливных элементов ЭДС составляет 1,0—1,5 В. Напряжение элементов меньше ЭДС (см. уравнение (9.23)). Снижение поляризации топливного элемента достигается применением катализаторов, увеличением площади поверхности электродов, повышением температуры и концентрации (или давления) реагентов. Для уменьшения сопротивления элемента применяют электролиты с высокой электрической проводимостью. Особую роль в топливных элементах играют электроды, поскольку они определяют электродную поляризацию и, соответственно, поляризацию элемента. В развитии топливного элемента важную роль играет применение наноматериалов и нанотехнологии. Для увеличения площади поверхности обычно используют пористые электроды, изготовленные из ультрадисперсных порошков металла или угля. В качестве катализаторов электродов топливных элементов используют металлы платиновой группы, нанесенные в виде кластерных наночастиц на пористые носители. На этих электродах уже при температуре 25—100 °С удается достичь высоких скоростей восстановления кислорода и окисления водорода при относительно невысоких поляризациях.

Топливные элементы, работающие при таких температурах, называют *низкотемпературными*. Ионными проводниками в них служат растворы KOH, H₃PO₄ или ионообменные мембраны (полимерные электролиты). Элементы с фосфорноокислым электролитом работают при температуре 200 °С. Реакции в этих топливных элементах:

■ на аноде

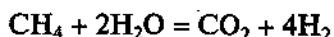


■ на катоде



Природные виды топлива: нефть, природный газ и особенно уголь в низкотемпературных топливных элементах практически не окисляются. Процесс электроокисления этих видов топлива значительно ускоряется в высокотемпературных топливных элементах, работающих при 500 °С и выше. В таких элементах, естественно, не могут применяться водные растворы электролитов, поэтому используют либо расплавленные соли (Li₂CO₃ + Na₂CO₃), либо твердые ионные проводники — твердые электролиты, например смесь ZrO₂ и Y₂O₃. Вместо платиновых катализаторов в высокотемпературных топливных элементах применяют на аноде никель, на катоде — оксид никеля, LaCoO₃ или La_xSr_{1-x}MnO₃. Основная проблема в разработке высокотемпературных элементов — это повышение срока их службы. Параметры различных топливных элементов приведены в § 15.2.

Обычно природные виды топлива предварительно обрабатывают для получения электрохимически активных веществ. Например, природный газ обрабатывают водяным паром (паровая конверсия) в присутствии катализаторов. В результате конверсии метана получают газы, содержащие водород, который затем направляют в топливный элемент:



В отличие от гальванических элементов топливные элементы не могут работать без вспомогательных устройств. Для увеличения напряжения и тока элементы соединяют в батареи. Для обеспечения непрерывной работы батареи топливных элементов необходимы устройства для подвода реагентов, отвода продуктов реакции и теплоты и др. Установку, состоящую из батарей топливных элементов, систем хранения, обработки и подвода топлива и окислителя, отвода продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры в элементах, а также преобразования тока и напряжения, называют *электрохимической энергоустановкой*. Электрохимические энергоустановки обеспечивают прямое преобразование химической энергии в электрическую и имеют более высокий КПД (примерно в 1,5—2,0 раза выше) по сравнению с тепловыми машинами. Кроме того, они существенно меньше загрязняют окружающую среду. Наиболее хорошо разработаны кислородно-водородные энергоустановки, которые уже применяют на космических кораблях. Они обеспечивают космический корабль и космонавтов не только электроэнергией, но и водой, которая является продуктом реакции в топливном элементе. Удельная энергия этих установок составляет 400—800 Вт·ч/кг, а КПД — 60—70 %. Построены и испытаны электрохимические энергоустановки и электростан-

ции мощностью от 40 кВт до 11 МВт, работающие на природном топливе. В последние годы большое внимание уделяют разработке электрохимических энергоустановок для электромобилей, работающих на водороде или метаноле (см. § 15.2). В последнее время разрабатывают портативные топливные элементы для энергообеспечения сотовых телефонов, ноутбуков и других приборов.

Аккумуляторы. Устройства, в которых электрическая энергия превращается в химическую, а химическая — снова в электрическую, называют *аккумуляторами*. В аккумуляторах под действием внешнего источника тока накапливается (аккумулируется) химическая энергия, которая затем переходит в электрическую. Процесс накопления химической энергии называют *зарядом* аккумулятора, процесс превращения химической энергии в электрическую — *разрядом* аккумулятора. При заряде аккумулятор работает как электролизер, при разряде — как гальванический элемент. Процессы заряда и разряда аккумуляторов осуществляются многократно.

Аккумулятор в наиболее простом виде имеет два электрода (анод и катод) и ионный проводник между ними. На аноде при разряде протекают реакции окисления, на катоде — реакции восстановления. При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, поэтому разрядные характеристики описывают уравнениями (9.23). Напряжение аккумулятора при разряде меньше ЭДС из-за поляризации и сопротивления. Емкость аккумулятора зависит от природы и количества реагентов (активных масс) и уменьшается при увеличении плотности тока из-за снижения степени использования активных масс. Емкость также может падать при хранении из-за побочных реакций (саморазряд). Поскольку при заряде аккумулятор работает как электролизер, то его напряжение описывают уравнением для электролизера (см. уравнение (9.21)). Напряжение аккумулятора при заряде выше ЭДС и возрастает с увеличением плотности тока.

В процессе разряда и заряда изменяется состав активных масс аккумулятора и, соответственно, ЭДС и напряжение. Разрядное напряжение уменьшается, а зарядное напряжение возрастает во времени. Кривые изменения напряжения аккумулятора во времени называют *разрядными* и *зарядными кривыми*. На рис. 9.16 приведены в качестве примера зарядные и разрядные кривые свинцового аккумулятора. Кроме напряжения и емкости аккумулятора характеризуют мощностью и энергией и их удельными (на единицу массы

и объема) значениями, КПД (отношением энергии, полученной при разряде, к энергии, подведенной при заряде), сроком службы (в годах или числе разрядно-зарядных циклов) и стоимостью.

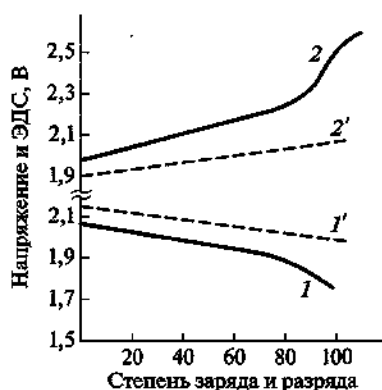
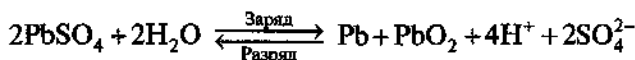


Рис. 9.16. Типичные разрядные (1, 1') и зарядные (2, 2') кривые свинцового аккумулятора: 1, 2 — напряжение; 1', 2' — ЭДС

В настоящее время наиболее распространенными являются *свинцовые аккумуляторы*, в которых в качестве электролита используют раствор серной кислоты H_2SO_4 , поэтому их еще называют *кислотными*. Электроды кислотного аккумулятора обычно представляют собой свинцовые решетки. Решетки вначале заполняют оксидом свинца(II), который при взаимодействии с серной кислотой превращается в сульфат свинца(II) PbSO_4 . Электроды отделены друг от друга раствором серной кислоты и пористыми сепараторами. Аккумуляторы соединяют в батарею.

Суммарные реакции в аккумуляторе

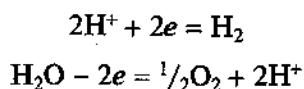


Электродвижущая сила аккумулятора может быть рассчитана по уравнению

$$E_s = E_s^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{a}_{\text{H}^+}^4 \bar{a}_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2},$$

где $E_s^\circ = 2,04 \text{ В}$.

В результате заряда активная масса одного электрода превращается из сульфата свинца(II) в свинец, а активная масса второго электрода из сульфата свинца(II) в диоксид свинца PbO_2 . Поскольку ЭДС аккумулятора зависит от концентрации серной кислоты, которая при заряде аккумулятора возрастает, то увеличивается и ЭДС аккумулятора (см. рис. 9.16). Оптимальными являются 32—39%-е растворы H_2SO_4 (плотность 1,24—1,30 г/см³). Напряжение при заряде выше ЭДС и растет в течение заряда. В конце заряда напряжение достигает значения, достаточного для электролиза воды. Тогда начинается выделение водорода и кислорода:

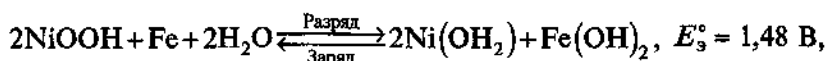
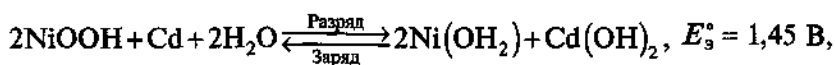


В конце заряда происходит только электролиз воды, поэтому выделение пузырьков газа («кипение») служит признаком окончания заряда свинцового аккумулятора.

В последние годы созданы герметизированные свинцовые аккумуляторы, при заряде которых газы не выделяются. Свинцовый аккумулятор обладает существенными достоинствами (см. прил. 9): высоким КПД (около 80 %), высокой ЭДС и относительно малым ее изменением при разряде, простотой и невысокой ценой. Недостатки свинцовых аккумуляторов: небольшая удельная энергия и саморазряд аккумулятора при хранении. Свинцовые аккумуляторы широко используют на автомобилях и других транспортных средствах, сельскохозяйственных и дорожных машинах (стартерные аккумуляторы), а также на электростанциях, телефонных станциях и других объектах.

Промышленность выпускает также *щелочные аккумуляторы*. Наиболее распространенные из них никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы. Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательный электрод — кадмий или железо. Ионным проводником служит 20—23%-й

раствор КОН. Суммарные реакции в наиболее простом виде можно описать уравнениями



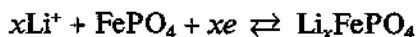
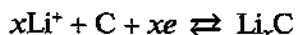
К достоинствам никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет) и высокая механическая прочность, к недостаткам — невысокие КПД и напряжение (см. прил. 9). Никель-железные аккумуляторы дешевле никель-кадмиевых, но имеют несколько худшие параметры (см. прил. 9). Их применяют для питания электрокар, погрузчиков и рудничных электровозов. Никель-кадмиевые аккумуляторы используют для питания аппаратуры связи, радиоприемников, магнитофонов и различной электронной аппаратуры. Кадмий — высокотоксичный металл, поэтому происходит замена никель-кадмиевых на другие аккумуляторы.

Проводятся исследования по совершенствованию существующих и созданию новых аккумуляторов. Это в значительной степени обусловлено необходимостью создания электромобилей, не дающих вредных выбросов в окружающую среду.

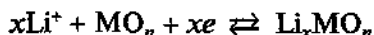
В последнее время созданы никель-металлгидридные аккумуляторы, в которых отрицательным электродом является гидрид металла (соединение водорода с интерметаллидами MН_x , например LaNi_5H_6). Такие аккумуляторы имеют достаточно высокие значения удельной массовой энергии (см. прил. 9) и постепенно заменяют никель-кадмиевые аккумуляторы.

В последние годы активно разрабатывают аккумуляторы с литиевым отрицательным электродом, неводным раствором электролита и положительным электродом на основе оксидов никеля, кобальта и марганца. Выпускают литий-ионные аккумуляторы, в которых как на катоде, так и на аноде происходит интеркаляция (см. гл. 4) ионов лития в нанослои или наноканалы оксидов МО или фосфатов, например FePO_4 , и графита:

■ на аноде



■ на катоде



Достоинством литий-ионных аккумуляторов является высокая удельная энергия (см. прил. 9). Их используют в электронной и другой слаботоковой аппаратуре, а также в электромобилях, космической и военной технике. Недавно созданы более энергоемкие безопасные и гибкие литий-полимерные аккумуляторы (с полимерными электролитами). Разработаны и начинают применяться новые эффективные накопители энергии — электрохимические конденсаторы. Они состоят из двух электродов с высокоразвитой поверхностью и проводника второго рода между ними.

Таким образом, в технике широко используют различные химические источники тока. В последние годы созданы новые эффективные первичные и

топливные элементы, аккумуляторы, конденсаторы и экологически чистые энергоустановки на основе топливных элементов.

Бурное развитие химических источников тока и разработка энергоустановок на их основе привели к возникновению нового направления в энергетике — экологически безопасной электрохимической энергетики, которая занимается вопросами генерации и накопления электрической энергии электрохимическим способом.

- ?** 9.25. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при температуре 298 К, в котором протекает реакция: $\text{AgO} + \text{Zn} = \text{Ag} + \text{ZnO}$. Сравните полученное значение с напряжением реального элемента (см. прил. 8) и объясните причины отличия этих значений.
- 9.26. Рассчитайте стандартную ЭДС кислородно-метанового топливного элемента при температуре 298 К, в котором протекает реакция $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$.
- 9.27. Рассчитайте ЭДС свинцового аккумулятора при температуре 298 К и относительных активностях ионов H^+ и SO_4^{2-} , равных 5, и относительной активности воды, равной 1.

ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Коррозионные процессы относятся к окислительно-восстановительным. Коррозионные процессы могут протекать по химическому и электрохимическому механизмам. Понимание механизма коррозии позволяет создавать и применять методы защиты металлов.

§ 10.1. Определение и классификация коррозионных процессов

Коррозия — это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Металлы окисляются, и образуются продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

Коррозия — самопроизвольный процесс и, следовательно, протекает с уменьшением энергии Гиббса системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве. Коррозия приводит к большим потерям в результате разрушения трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т. п. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют до 15 % ежегодного их выпуска. Во многих случаях косвенные убытки от коррозии могут значительно превышать прямые потери за счет растворения металла. Замена прокорродировавшего котла или конденсатора на большой теплоэлектростанции может нанести энергосистеме существенный ущерб. Кроме того, к убыткам от коррозии можно отнести стоимость потеряннного продукта, например масла, газа, воды из системы с прокорродировавшими трубами или антифриза через прокорродировавший радиатор. Выброс природного газа и других пожаро- и взрывоопасных веществ через отверстия, образовавшиеся в результате коррозии, может привести к пожарам и даже к мощным взрывам с огромными материальными потерями и даже с человеческими жертвами.

В целом потери народного хозяйства от коррозии исчисляются миллиардами рублей ежегодно. Цель борьбы с коррозией — это сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды. По условиям протекания коррозионного процесса различают:

- *газовую коррозию* — в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах; примером газовой коррозии может служить окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах;
- *коррозию в неэлектролитах* — агрессивных органических жидкостях, таких как сернистая нефть и др.

Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя.

Электрохимическая коррозия может протекать: 1) в электролитах — в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде; 2) в атмосфере любого влажного газа; 3) в почве.

Особым видом электрохимической коррозии следует считать коррозию за счет внешнего электрического тока. В качестве примера подобного вида разрушений можно привести коррозию трубопроводов с токопроводящими жидкостями, нерастворимых анодов в электрохимических ваннах, подземных металлических сооружений.

Хотя механизм протекания коррозионного процесса в разных условиях различен, по характеру разрушения поверхности металла коррозию можно разделить на равномерную и местную (рис. 10.1).

Равномерная, или общая, коррозия распределяется более или менее равномерно по всей поверхности металла, в то время как *местная коррозия* сосредоточена на отдельных участках и проявляется в виде точек, язв или пятен. Местная коррозия, как правило, более опасна, чем равномерная коррозия, так как процесс проникает на большую глубину. Особыми видами коррозии являются *межкристаллическая коррозия* (коррозия по границам зерен), *из-*

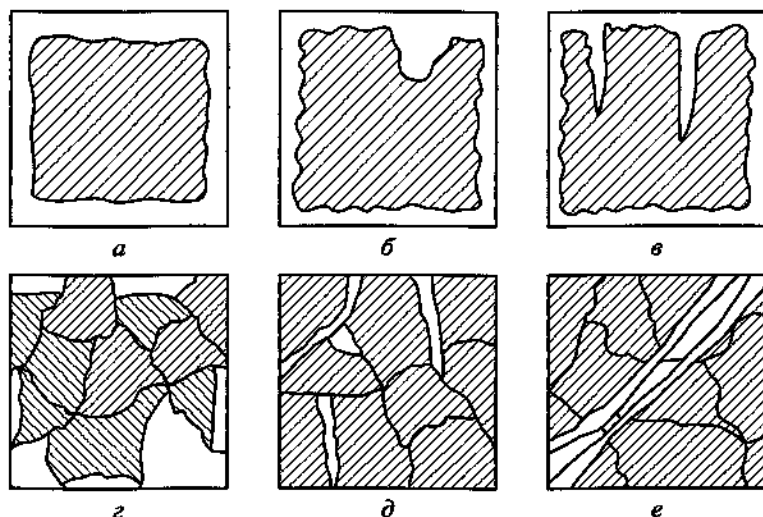


Рис. 10.1. Виды коррозионных разрушений:

a — равномерное; *б* — местное; *в* — точечное; *г* — избирательное; *д* — межкристаллическое; *е* — транскристаллическое

бирательная коррозия (растворение одного из компонентов сплава) и **коррозионное растрескивание** (коррозия при одновременном воздействии химических реагентов и высоких механических напряжений). Данные виды коррозии особенно опасны, так как могут привести к быстрому разрушению машины, аппарата или конструкции.

Скорость коррозии выражают несколькими способами. Наиболее часто пользуются массовым и глубинным показателями коррозии. **Массовый показатель коррозии** характеризует потерю массы (в граммах или килограммах) за единицу времени (секунду, час, сутки, год), отнесенную к единице площади (квадратный метр) испытуемого образца. **Глубинный показатель коррозии** выражают уменьшением толщины металла в единицу времени. Скорость электрохимической коррозии можно также выразить силой тока, приходящегося на единицу площади металла.

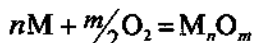
Таким образом, самопроизвольное разрушение металла (коррозия) приносит большие убытки. Коррозия протекает по различным механизмам и вызывает разные виды разрушений.

- ❓ 10.1. Скорость равномерной коррозии стального изделия составила $7,9 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Рассчитайте уменьшение толщины металла за единицу времени, принимая плотность стали равной плотности железа.
- 10.2. Определите скорость равномерной коррозии ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$) алюминия, если плотность коррозионного тока составляет $0,062 \text{ А}/\text{м}^2$.
- 10.3. Рассчитайте скорость равномерной коррозии железа ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$), если плотность коррозионного тока составляет $0,02 \text{ А}/\text{м}^2$.

§ 10.2. Химическая коррозия

Термодинамика химической коррозии. *Химическая коррозия* представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в среде окислительного газа (например, кислорода, галогенов) при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах. Сущность процессов химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой при непосредственном переходе электронов металла к окислителю.

Рассмотрим химическую коррозию в газах (*газовую коррозию*), в частности коррозию в атмосфере кислорода. Уравнение реакции окисления металлов кислородом можно записать в общем виде



В соответствии с законами химической термодинамики эта реакция, как и другие реакции коррозии, может протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы, т. е. при $\Delta G < 0$. По определению, энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю, поэтому изменение энергии Гиббса окисления металлов равно энергии Гиббса образования оксидов.

Изменение энергии Гиббса реакции окисления рассчитывают по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^\circ - \frac{mRT}{2} \ln \bar{p}_{\text{O}_2},$$

где ΔG° — изменение стандартной энергии Гиббса реакции; $\bar{p}_{O_2}$ — относительное парциальное давление кислорода.

Значения изменения стандартной энергии Гиббса образования оксидов $\Delta_f G^\circ$ приведены в справочниках. Для подавляющего большинства металлов стандартная энергия Гиббса реакции их окисления значительно ниже нуля, что говорит о возможности протекания этой реакции при атмосферном давлении кислорода (рис. 10.2).

Для большинства металлов условие $\Delta G > 0$, при котором коррозия невозможна, проявляется при очень низких давлениях кислорода, не реализуемых на практике. Однако энергия Гиббса реакции меняется в зависимости от температуры (см. рис. 10.2); соответственно меняется и давление кислорода, при котором $\Delta G > 0$.

Например, значение $\Delta G = 0$ для реакции образования оксида Ag_2O достигается при $p = 10$ Па и $T = 298$ К, а также при $p = 100$ кПа и $T = 473$ К; для реакции образования оксида PtO — при $p = 10^{-11}$ Па и $T = 298$ К, при $p = 100$ кПа и 853 К. Таким образом, большинство металлов в атмосфере кислорода может подвергаться химической коррозии. Однако термодинамика указывает лишь на возможность протекания процессов, но не может предсказать их скорость.

Кинетика химической коррозии. Скорость химической коррозии зависит от многих факторов и в первую очередь от характера продуктов коррозии. В процессе окисления на поверхности металла образуется твердая пленка оксидов. Для продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или кислород (или оба одновременно) диффундировали через эту пленку. Обычно с

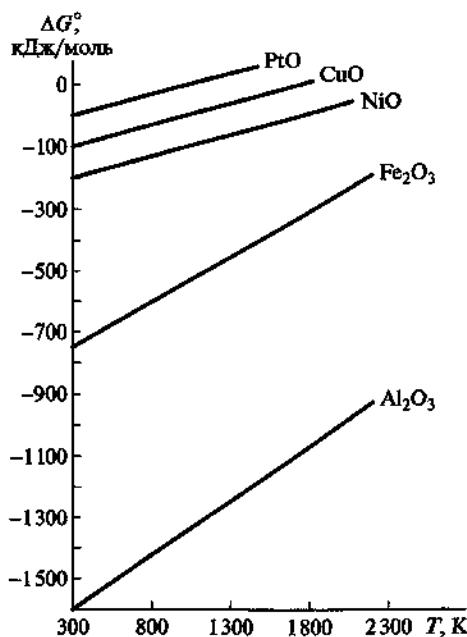


Рис. 10.2. Энергия Гиббса образования некоторых оксидов металлов при $\bar{p}_{O_2} = 1$

поверхности раздела металл — оксид в направлении от металла к внешней поверхности пленки происходит диффузия ионов металла, а не атомов, так как ионы металлов по размерам меньше атомов. Одновременно в этом же направлении должны перемещаться электроны. Ионы O^{2-} имеют больший радиус, чем атомы, поэтому с поверхности раздела оксид — газ в глубину пленки двигаются не ионы, а атомы кислорода, которые в пленке ионизируются ($O + 2e = O^{2-}$) и, встречаясь с ионами металла, образуют оксиды.

Скорость окисления определяется сплошностью и защитными свойствами поверхностной пленки и зависит от наличия в ней трещин и пр. Поскольку пленки продуктов коррозии обычно хрупки и малопластичны, образование трещин в известной степени зависит от того, претерпевает ли пленка в процессе роста растяжение, благоприятствующее ее разрушению, или же она образуется в условиях сжатия. Это в свою очередь зависит от соотношения между объемами продуктов коррозии ($V_{ок}$) и металла (V_m), из которого они образовались:

$$\frac{V_{ок}}{V_m} = \frac{M_{ок}\rho_m}{nM_m\rho_{ок}}, \quad (10.1)$$

где $V_{ок}$ — объем оксида; V_m — объем металла; $M_{ок}$ — молярная масса оксида; ρ_m — плотность металла; n — число атомов металла в молекуле оксида; M_m — молярная масса металла; $\rho_{ок}$ — плотность оксида.

Если $V_{ок}/V_m < 1$, то образующаяся пленка не может быть сплошной и не может защищать металл от коррозии. Скорость роста пленки во времени для таких металлов остается постоянной (рис. 10.3).

Толщина пленки пропорциональна времени окисления:

$$\delta = k\tau, \quad (10.2)$$

где δ — толщина пленки; k — константа; τ — время окисления.

Для щелочных и щелочноземельных металлов действительно наблюдается указанный линейный закон роста толщины пленок во времени. При повышении температуры реакция окисления таких металлов начинает резко ускоряться вследствие плохого отвода теплоты. Рыхлая пленка оксида металла является препятствием для отвода теплоты, выделяющейся в ходе реакции. В результате происходит разогрев металла, скорость его окисления резко возрастает. Линейное увеличение толщины пленки во времени наблюдается также

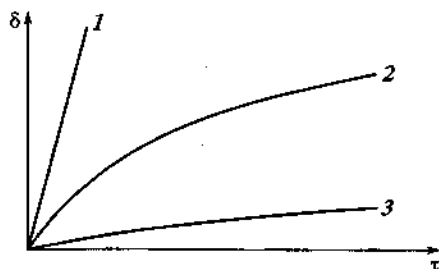


Рис. 10.3. Рост толщины пленки δ во времени по линейному (1), параболическому (2) и логарифмическому (3) законам

при высоких температурах для ванадия, вольфрама и молибдена, образующих летучие оксиды.

Для металлов, в результате химической коррозии которых образуются сплошные пленки ($V_{ок}/V_m > 1$), процесс коррозии будет тормозиться диффузией реагентов через пленку, и по мере утолщения пленки дальнейший рост ее будет все время замедляться. Для кинетики окисления таких металлов (Fe, Co, Ni, Mn, Ti) наиболее характерна параболическая зависимость (см. рис. 10.3), которая в простейшем случае (исключая начальный период роста пленки) определяется выражением

$$\delta^2 = kDc_{O_2}\tau, \quad (10.3)$$

где k — константа; D — коэффициент диффузии иона; c_{O_2} — концентрация кислорода в газе.

Для ряда металлов (Zn, Al, Cr) установлена логарифмическая зависимость роста толщины пленки во времени (см. рис. 10.3):

$$\delta = k \ln \tau. \quad (10.4)$$

Характер кривых роста толщины пленки во времени для некоторых металлов, например для титана, может изменяться при повышении температуры. Различают тонкие, средние и толстые пленки. Толщина *тонких пленок* составляет от толщины монослоя молекул до 40 нм. Такие пленки на поверхности металла невидимы; их наличие может быть установлено с помощью специальных методов. *Пленки средней толщины* порядка 40 — 50 нм уже вполне соизмеримы с длиной волны видимых световых лучей. Эти пленки становятся видимыми вследствие их окраски. *Толстые пленки* могут достигать значительных толщин (например, окалина на стали, толстослойные анодные пленки на алюминиевых сплавах).

При рассмотрении коррозии необходимо учитывать наличие на поверхности металла видимых и невидимых пленок, так как коррозионное поведение металла тесно связано с возникновением, устойчивостью и разрушением защитных пленок. Наиболее высокими защитными свойствами обладает сплошная, достаточно тонкая, прочная и эластичная пленка, имеющая хорошее сцепление с металлом и одинаковый с ним коэффициент линейного расширения и возникающая на его гладкой поверхности. При этом пленка должна иметь некоторую оптимальную толщину, чтобы в достаточной степени тормозить встречную диффузию молекул агрессивного агента и ионов металла. На большинстве металлов защитная пленка после достижения некоторой толщины растрескивается, что позволяет химической коррозии развиваться дальше. Разрушение пленки возможно по ряду причин. Если объем пленки больше объема металла, на месте которого она образовалась, то это приводит к появлению внутренних напряжений, сжимающих пленку параллельно поверхности и стремящихся оторвать ее от металла. При высоких внутренних напряжениях пленка разрушается. Таким образом, важны не только защитные свойства пленки, но и ее механические свойства — прочность, упругость.

Скорость коррозии возрастает с увеличением температуры из-за повышения коэффициента диффузии и изменения защитных свойств пленки. Бы-

строе разрушение защитной пленки часто вызывают резкие температурные изменения. Это связано прежде всего с различными коэффициентами линейного расширения металла и пленки.

Помимо кислорода другие газы могут обладать сильными агрессивными свойствами по отношению к металлам при повышенных температурах. Наиболее активными газами являются фтор, диоксид серы, хлор, сероводород. Их агрессивность по отношению к различным металлам, а следовательно, и скорость коррозии последних не одинаковы. Так, например, алюминий и его сплавы, хром и стали с высоким содержанием хрома устойчивы в атмосфере, содержащей в качестве основного агрессивного агента кислород, но становятся совершенно неустойчивыми, если в атмосфере присутствует хлор. Никель неустойчив в атмосфере диоксида серы, а медь вполне устойчива. Коррозия низколегированных и углеродистых сталей в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, в топочных и печных газах сильно зависит от соотношения газов CO и O₂. Повышение содержания O₂ увеличивает скорость газовой коррозии и, наоборот, повышение содержания CO ослабляет коррозию. Ряд металлов (Co, Ni, Cu, Pb, Cd, Ti) устойчивы в атмосфере чистого водяного пара при температуре выше температуры кипения воды.

При изменении состава внешней среды изменяется состав защитной пленки и ее физико-химические свойства. Кроме того, атомы различных реагентов с разной скоростью диффундируют через защитную пленку.

Таким образом, скорость химической коррозии определяется прежде всего свойствами возникающей при коррозии пленки на поверхности металла, характер которой определяется природой металла и окислителя, а также температурой.

- ? 10.4. Рассчитайте парциальное давление кислорода, ниже которого газовая коррозия меди при температуре 298 К с образованием оксида CuO невозможна. Рассчитайте температуру, выше которой газовая коррозия в атмосфере кислорода ($p_{O_2} = 1$) с образованием оксида CuO невозможна.
- 10.5. Во сколько раз возрастет толщина пленки при увеличении продолжительности газовой коррозии никеля и алюминия от 9 до 100 ч?
- 10.6. Во сколько раз возрастет толщина пленки при увеличении продолжительности равномерной газовой коррозии титана от 8 до 100 ч при температуре 300 °C?

§ 10.3. Электрохимическая коррозия

Механизм электрохимической коррозии. Коррозия металла в средах, имеющих ионную проводимость, протекает через *анодное окисление металла*:

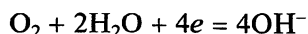


и *катодное восстановление окислителя (Ох)*:

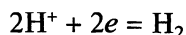
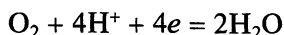


Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода O_2 , хлора Cl_2 , ионы H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- и др. Наиболее часто при коррозии наблюдается ионизация (восстановление) кислорода:

- в нейтральной или щелочной среде

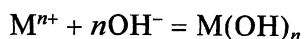


- в кислотной среде



Коррозию с участием кислорода называют *коррозией с поглощением кислорода (коррозия с кислородной деполяризацией)* (рис. 10.4). Коррозию с участием ионов водорода называют *коррозией с выделением водорода (коррозией с водородной деполяризацией)* (рис. 10.5).

Кроме анодных и катодных реакций при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле и ионов в электролите. Электролитами могут быть растворы солей, кислот и оснований, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая газы CO_2 , SO_2 , O_2 и др. Кроме электрохимических реакций при коррозии обычно протекают вторичные химические реакции, например взаимодействие ионов металла с гидроксид-ионами, концентрация которых повышается в результате катодных реакций



Как видно, процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальванических элементах.

Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри металла. Химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а лишь в виде теплоты. Схема электрохимической коррозии стали в кислотной среде приведена на рис. 10.5. На анодных участках происходит реакция окисления железа

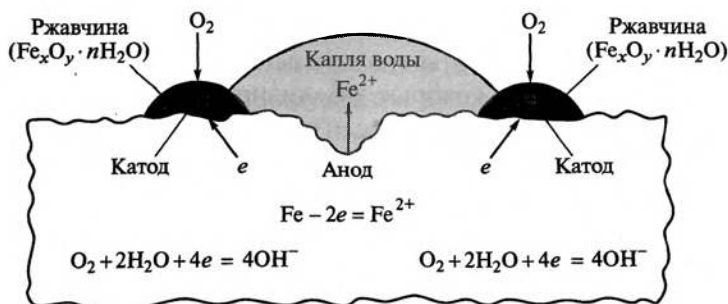
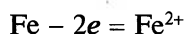


Рис. 10.4. Схема коррозии стали при контакте с водой с поглощением кислорода (атмосферная коррозия)

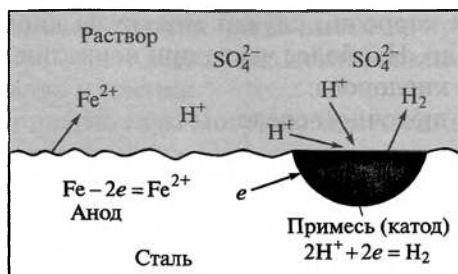
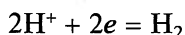


Рис. 10.5. Схема коррозии стали в растворе серной кислоты с выделением водорода

На катодных участках происходит восстановление водорода



Причинами энергетической неоднородности поверхности металла и сплава могут быть неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности и др. На поверхности металла могут быть участки, на которых катодные реакции протекают быстрее (катализируются), чем на других участках. Поэтому катодный процесс в основном будет протекать на участках, которые называют *катодными*. Наличие участков, на которых катодные реакции протекают быстрее, увеличивает скорость коррозионного процесса. На других участках будет протекать в основном растворение металла и поэтому их называют *анодными*. Катодные и анодные участки чередуются и имеют очень малые размеры, т. е. речь идет о микроанодах и микрокатодах и, соответственно, о коррозионных микроэлементах. Таким образом, при наличии энергетической неоднородности поверхности металла коррозионный процесс заключается в работе огромного числа коррозионных микроэлементов. Коррозионный элемент в отличие от гальванического является короткозамкнутым микроэлементом.

Разрушение металла по механизму работы короткозамкнутых элементов — не единственный путь электрохимической коррозии. Иногда энергетическая неоднородность металлов невелика, и отсутствуют участки, катализирующие катодные реакции. Тогда как и катодные, и анодные процессы идут по всей поверхности металла. Коррозионный процесс в отсутствие участков, катализирующих катодные реакции, протекает медленнее, чем при наличии катодных катализаторов. Так, например, цинк высокой степени чистоты растворяется в растворе серной кислоты значительно медленнее, чем технический цинк, содержащий примеси, которые катализируют реакцию выделения водорода.

Термодинамика электрохимической коррозии. Рассмотрим условия, при которых возможна коррозия с кислородной и водородной деполяризацией. Коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если изменение энергии Гиббса реакции ΔG имеет отрицательное значение. Изменение энергии Гиббса реакции непосредственно связано с ЭДС элемента $E_s = -\Delta G/(nF)$, поэтому возможность протекания коррозии может быть установлена по знаку ЭДС элемента. Если ЭДС элемента имеет положительное значение ($E_s > 0$), то коррозия возможна. Поскольку ЭДС равна разности потенциалов окислителя и

восстановителя $E_3 = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}$ коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя больше потенциала металла:

$$E_{\text{ок}} > E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}. \quad (10.5)$$

Потенциал кислородного электрода при температуре 298 К описывается уравнением

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,01475 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}.$$

Потенциал водородного электрода описывается уравнением

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2}.$$

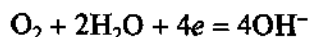
Уравнение (10.5) позволяет определить термодинамическую возможность протекания коррозии различных металлов. Если потенциал металла больше потенциала кислородного электрода (см. рис. 9.6, область 3), то коррозия металла невозможна. Потенциал золота, например, в отсутствие лигандов во всей области pH больше потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением O_2 и выделением H_2 корродировать не может. Если потенциал металла больше потенциала водородного электрода и меньше потенциала кислородного электрода (см. рис. 9.6, область 2), то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода. Потенциалы многих металлов лежат в области 2. Наконец, если потенциал металла меньше потенциала водородного электрода, то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода (см. рис. 9.6, область 1). К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, цинк, железо и др.

Таким образом, при контакте раствора электролита с металлами большинство металлов может корродировать с поглощением кислорода и лишь некоторые металлы — с выделением водорода.

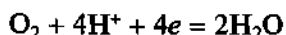
Скорость электрохимической коррозии. Разность потенциалов металла и окислителя определяет возможность коррозии. Более важной характеристикой служит скорость коррозии, выражаемая через потери металла в единицу времени. Скорость коррозии может быть также выражена по закону Фарадея через ток или плотность тока.

Электрохимическая коррозия протекает через несколько последовательных взаимосвязанных стадий, поэтому ее скорость зависит от скорости самой медленной стадии, называемой лимитирующей (контролирующей) стадией процесса. Все остальные стадии вынуждены иметь скорость, равную скорости лимитирующей стадии процесса. Поскольку коррозионные элементы являются короткозамкнутыми микроэлементами, движение электронов в металле не может быть лимитирующей стадией процесса. Движение ионов в растворе обычно также не лимитирует процесс коррозии ввиду очень малого расстояния между микроэлементами (исключение составляют растворы с очень малой электрической проводимостью). Следовательно, лимитирующими стадиями могут быть либо реакция анодного окисления металла (*анодный контроль*), либо реакция катодного восстановления окислителя (*катодный контроль*), либо те и другие одновременно (*смешанный контроль*).

Зависимость скорости коррозии (i_k) от скоростей анодных и катодных реакций обычно представляют в виде коррозионных диаграмм (рис. 10.6), на которых наносят поляризационные кривые растворения металла (анодная реакция) и восстановления окислителя (катодная реакция). Проекция точки пересечения кривых на ось абсцисс дает плотность тока коррозии (i_k), а на ось ординат — стационарный потенциал корродирующего металла или сплава. Рассмотрим случай коррозии с лимитирующей катодной реакцией. Большинство металлов может корродировать с поглощением кислорода, причем реакция катодного восстановления кислорода часто бывает лимитирующей стадией коррозии



или



Растворимость кислорода в воде и водных растворах мала; так, при температуре 25°C и $p_{\text{O}_2} = 21$ кПа (парциальное давление кислорода в атмосфере) в воде может быть растворено $2,6 \cdot 10^{-7}$ моль/см³ кислорода. Поэтому катодное восстановление кислорода обычно лимитируется скоростью диффузии кислорода, и реакция протекает с концентрационной поляризацией (см. рис. 10.6, б). Максимальная скорость восстановления кислорода и, соответственно, максимальная скорость коррозии определяются предельной плотностью тока ($i_{\text{пр}}$) восстановления кислорода по уравнению (9.19):

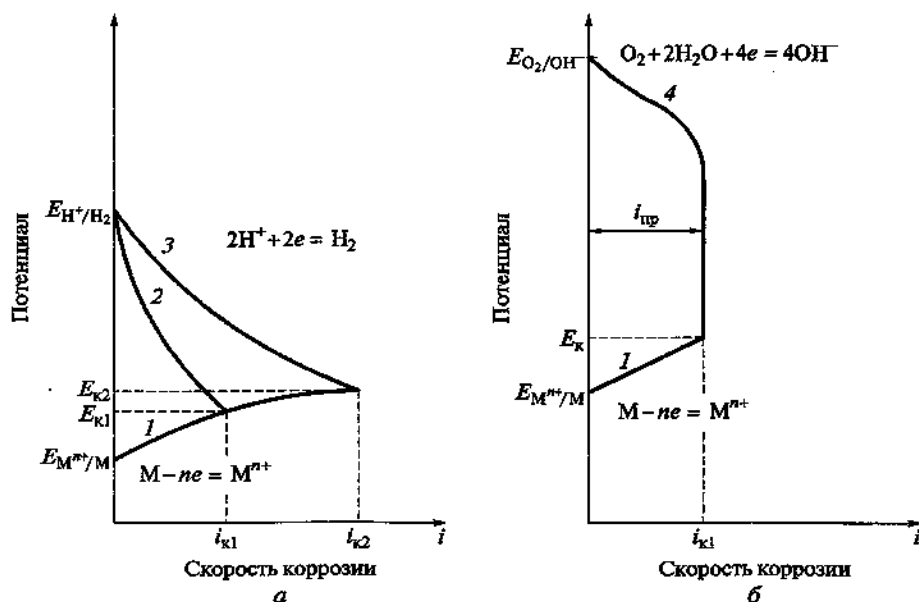


Рис. 10.6. Диаграммы коррозии с выделением водорода (а) и с поглощением кислорода (б):

1 — анодные кривые растворения металла; 2, 3 — катодные кривые выделения водорода на участках с большим (2) и небольшим (3) перенапряжением; 4 — катодная кривая восстановления кислорода

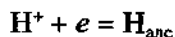
$$i_{\text{пр}} = 4FD_{\text{O}_2}c_{\text{O}_2}/\delta,$$

где D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода; c_{O_2} — концентрация кислорода в растворе; δ — толщина диффузионного слоя (10^{-4} — 10^{-3} м).

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией растет с увеличением коэффициента диффузии, растворимости кислорода и при перемешивании раствора (уменьшается δ и увеличивается $i_{\text{пр}}$). Кривая зависимости скорости коррозии от температуры в системе, сообщаемой с атмосферой, проходит через максимум при 70—80 °С. Это обусловлено увеличением коэффициента диффузии кислорода и уменьшением растворимости кислорода в воде при повышении температуры.

Для борьбы с коррозией металла, контролируемой скоростью восстановления кислорода, следует снижать концентрацию кислорода, например, введением восстановителя в раствор или снижением давления кислорода над раствором. Скорость коррозии можно также снизить, изолируя металл от кислорода тем или иным способом. Изменение состава катодных участков мало влияет на коррозию с поглощением кислорода. Поэтому степень чистоты металла обычно не играет существенной роли при коррозии с поглощением кислорода.

Если потенциал металла меньше потенциала водородного электрода, то процесс коррозии протекает как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. Если кислород в системе отсутствует или быстро расходуется в результате коррозии, например в закрытой системе, то коррозия протекает лишь с выделением водорода (см. рис. 10.6, а). Однако и при наличии кислорода в системе скорость его восстановления в некоторых случаях мала по сравнению со скоростью выделения водорода, например в растворе кислоты на цинке, железе, марганце. При этом в первом приближении можно пренебречь скоростью коррозии за счет поглощения кислорода и говорить лишь о скорости коррозии с выделением водорода. Ввиду большой подвижности ионов H^+ обычно стадия подвода не лимитирует реакцию катодного выделения водорода. Скорость процесса определяется скоростью собственной реакции восстановления ионов водорода:



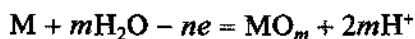
или соединением атомов водорода в молекулу.

Скорость катодного выделения водорода возрастает с увеличением температуры и концентрации ионов водорода (снижением pH). На скорость этого процесса заметно влияет природа катодных участков. Некоторые металлы (например, платина, кобальт, никель и др.) катализируют выделение водорода, и катодный процесс на них протекает с высокими скоростями. Поэтому если в составе сплава находятся металлы, катализирующие выделение водорода, то коррозия может ускоряться за счет этих компонентов в сплаве (см. рис. 10.6, а, кривая 3). Другие металлы, например ртуть, свинец, кадмий, цинк, не катализируют или слабо катализируют катодное выделение водорода, и катодный процесс на них протекает медленно (см. рис. 10.6, а, кривая 2). Поэтому присутствие в составе сплава таких компонентов либо не влияет на скорость коррозии основного металла, либо снижает ее из-за уменьшения площади поверхности, занимаемой основным металлом, на которой проис-

ходит и растворение металла, и выделение водорода. Влияние природы металла на скорость выделения водорода количественно можно оценить по перенапряжению водорода на различных металлах (см. табл. 9.1). Чем ниже перенапряжение водорода, тем большей каталитической активностью к реакции выделения водорода обладает металл и тем выше скорость выделения водорода при данном потенциале катодного участка, а следовательно, и больше скорость коррозии (см. рис. 10.6, а). Чем выше перенапряжение, тем меньше скорость выделения водорода при данном потенциале катодного участка и тем ниже скорость коррозии металла. Таким образом, скорость коррозии с выделением водорода может быть замедлена снижением температуры и уменьшением концентрации ионов H^+ , очисткой металла от примесей, катализирующих выделение водорода, а также изоляцией поверхности металла. Перемешивание раствора практически не влияет на скорость выделения водорода.

До сих пор рассматривалась скорость коррозии, лимитируемая катодными реакциями. Иногда коррозия может контролироваться и анодными реакциями. Обычно это наблюдается на металлах, способных пассивоваться, таких как хром, алюминий, титан, цирконий, никель, тантал и др. *Пассивацией* металла называют состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса. Коррозия пассивированного металла согласно термодинамике возможна, но практически не происходит из-за того, что анодное растворение его протекает крайне медленно. Например, стандартные потенциалы алюминия ($E_{Al^{3+}/Al}^\circ = -1,66 \text{ В}$), циркония ($E_{Zr^{4+}/Zr}^\circ = -1,54 \text{ В}$), титана ($E_{Ti^{2+}/Ti}^\circ = -1,63 \text{ В}$), хрома ($E_{Cr^{3+}/Cr}^\circ = -0,74 \text{ В}$) значительно меньше потенциалов кислородного и водородного электродов. Поэтому можно было бы ожидать, что они будут корродировать как с выделением водорода, так и с поглощением кислорода. Однако эти металлы отличаются высокой коррозионной стойкостью вследствие склонности к пассивации. Пассивация в основном вызывается образованием на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев, например оксид Cr_2O_3 на хроме, TiO_2 на титане, Al_2O_3 на алюминии, Ta_2O_5 на тантале. Сильные окислители способствуют или даже вызывают пассивацию металлов.

Как видно на коррозионной диаграмме (рис. 10.7), кривая анодного растворения металла состоит из нескольких участков. На участке *AB* происходит активное растворение металла. При достижении потенциала образования защитной пленки (потенциала пассивации, точка *B*), например по реакции



металл покрывается пассивной пленкой и скорость его растворения резко падает (участок *BC*) до плотности тока пассивации ($i_{\text{пас}}$) и скорость коррозии ($i_k = i_{\text{пас}}$) резко снижается (участок *CD*). При некотором значении потенциала (потенциала перепассивации, точка *D*) анодное растворение металла может протекать по новому механизму и скорость коррозии снова возрастает (участок *DE*).

Окислители играют двойственную роль в коррозионных процессах. С одной стороны, они могут восстанавливаться и этим ускорять коррозию металлов, а с другой (для металла, способного к пассивации) — вызывать пассивацию металла и резкое торможение коррозии. Некоторые ионы, например ионы Cl^- ,

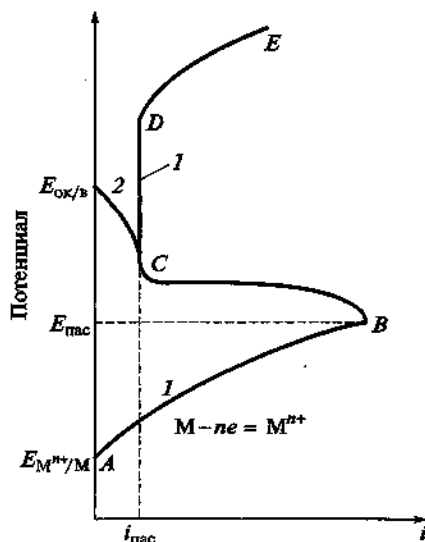
Рис. 10.7. Диаграмма коррозии пассивирующегося металла:

1 — анодная кривая растворения металла; 2 — катодная кривая восстановления окислителя

наоборот, активируют металлы, препятствуя их пассивации. Причиной активирующей способности ионов Cl^- является их высокая адсорбируемость на металлах и высокая растворимость хлоридов металлов. Ионы Cl^- вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуют растворению пассивирующих пленок и облегчают переход ионов металла в раствор. Поэтому в присутствии в растворе ионов Cl^- и других активаторов способность многих металлов к пассивации уменьшается или вообще исчезает. Особенно большое влияние ионы Cl^- оказывают на растворение железа, хрома, никеля, алюминия и др.

При рассмотрении кинетики коррозионных процессов в растворах электролитов до сих пор принимали, что процесс в основном протекает по электрохимическому механизму, так как скорость коррозии по химическому механизму (т. е. по механизму прямого взаимодействия окислителя с металлом) мала. Российским ученым Я. М. Колотыркиным с сотрудниками было установлено, что некоторые металлы (железо и хром) в растворах некоторых кислот (например, соляной кислоты) могут корродировать с высокими скоростями по химическому механизму.

Таким образом, электрохимическая коррозия протекает через сопряженные процессы анодного растворения металла и катодного восстановления окислителя, обычно молекул кислорода или ионов водорода. Возможность протекания при коррозии того или иного катодного процесса определяется разностью потенциалов анодного и катодного процессов. Коррозия с поглощением кислорода лимитируется стадией диффузии кислорода, возрастает с увеличением его концентрации и при перемешивании, а также зависит от температуры. Коррозия с выделением водорода зависит от природы примесей в металле, от pH и возрастает с увеличением температуры. Некоторые металлы имеют склонность к пассивации вследствие образования защитных слоев на их поверхности.



? 10.7. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой пластинкой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Объясните это явление, составив уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

10.8. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Как это можно объяснить? Какой уча-

сток металла, находящийся под каплей воды, является анодным, какой — катодным? Составьте уравнения соответствующих процессов.

- 10.9.** Объясните, почему в атмосферных условиях цинк корродирует, а золото — нет. Подтвердите это расчетами.
- 10.10.** Возможна ли коррозия олова в водном растворе с pH 6 при контакте с воздухом? При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?
- 10.11.** Приведите примеры металлов, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем pH: а) 2,0; б) 7,0; в) 10,0.
- 10.12.** Почему в железной бочке можно хранить концентрированную серную кислоту и нельзя хранить разбавленную? Почему никель устойчив в щелочных растворах?
- 10.13.** В стальной емкости находится природная вода, содержащая кислород в концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ и имеющая pH 8,0. Какой тип коррозии металла внутренней поверхности емкости возможен при температуре 298 К? Ответ подтвердите расчетом. Рассчитайте время, которое потребуется для полной коррозии образца металла толщиной 1 мм, принимая $\delta = 10^{-4}$ м, $D = 10^{-9}$ м²/с, $\rho = 7,9$ г/см³ и равномерный характер коррозии.

§ 10.4. Защита металлов от коррозии

В соответствии с рассмотренными выше механизмами коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивацией металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и др. При разработке методов защиты от коррозии используют указанные способы снижения скорости коррозии, которые изменяются в зависимости от характера коррозии и условий ее протекания. Выбор способа определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью.

Все методы защиты от коррозии условно делят на следующие группы:

- легирование металлов;
- защитные покрытия (металлические, неметаллические);
- электрохимическая защита;
- изменение свойств коррозионной среды;
- рациональное конструирование изделий.

❖ **Легирование металлов.** Это — эффективный (хотя и дорогой) метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др.

Широкое применение нашло легирование для защиты от газовой коррозии. Введение некоторых добавок (титана, меди, хрома и никеля) к сталям приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, предохраняющие сплав от дальнейшей коррозии. При этом используют сплавы, обладающие жаростойкостью и жаропрочностью.

Легирование также используют в целях снижения скорости электрохимической коррозии, особенно коррозии с выделением водорода. К коррозионно-стойким сплавам, например, относятся нержавеющие стали, в которых легирующими компонентами служат хром, никель и другие металлы.

Защитные покрытия. Слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии, называют *защитными покрытиями*. Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит для декоративных целей, его называют *защитно-декоративным*. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используют металл.

Металлические покрытия. Материалами для металлических защитных покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, серебро и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и др.). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на катодные и анодные.

К *катодным покрытиям* относят покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более высокое положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве примеров металлов катодных покрытий на стали можно привести Cu, Ni, Ag. При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал в поре служит анодом и растворяется, а материал покрытия — катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород (рис. 10.8, а). Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия. *Анодные покрытия* имеют более низкий отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стали. В этом случае основной металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует (рис. 10.8, б). Потенциалы металлов зависят от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора может меняться и характер покрытия. Так, покрытие стали оловом в растворе серной кислоты — катодное, а в растворе органических кислот — анодное.

Для получения металлических защитных покрытий применяют различные способы: электрохимический (гальванические покрытия; см. § 9.6), погружение в расплавленный металл, металлизация, термодиффузионный и химический. Из расплава получают покрытие цинка (горячее цинкование) и олова (горячее лужение).

Металлизация — способ получения металлических защитных покрытий на различных сооружениях (мосты, детали судов, большие баки и др.); при

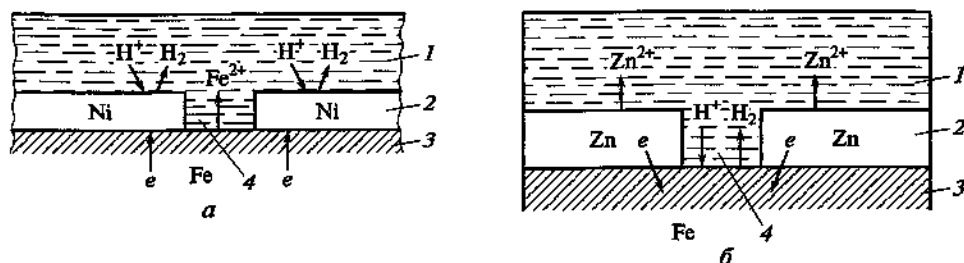


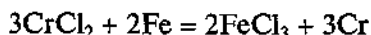
Рис. 10.8. Схема коррозии железа в кислотном растворе в порах катодного (а) и анодного (б) покрытий:

1 — раствор; 2 — покрытие; 3 — основной металл; 4 — пора

этом способе расплавленный металл с помощью струи сжатого воздуха наносят на защищаемую поверхность. Этим методом можно получать слои почти любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом.

При *термодиффузионном способе* нанесения покрытия изделие помещают в смесь, содержащую порошок металла покрытия. При повышенной температуре происходит диффузия наносимого металла в основной металл.

Иногда покрытия наносят при реакциях в газовой фазе. Например, при пропускании газообразного хлорида хрома(II) CrCl_2 над поверхностью стали при температуре 1000°C образуется поверхностный сплав $\text{Cr}-\text{Fe}$, содержащий до 30 % Cr:



Подобные поверхностные сплавы железа с кремнием, содержащие до 19 % Si, могут быть получены при взаимодействии железа с тетрахлоридом кремния SiCl_4 при температуре $800-900^\circ\text{C}$.

Термодиффузионный способ широко используют для получения жаростойких покрытий алюминием (алитирование), кремнием (силицирование), хромом (хромирование), титаном (титанирование), цинком. Жаростойкие покрытия позволяют сочетать высокую жаропрочность основного материала с высокой жаростойкостью поверхностного слоя.

Химический способ получения металлических покрытий заключается в восстановлении соединений металла с помощью гипофосфита, водорода, гидразина и других восстановителей (см. § 9.1). Медное покрытие, например, получают восстановлением ионов Cu^{2+} формальдегидом:



Неметаллические защитные покрытия. Такие защитные покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. Защитное действие этих покрытий сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды. В качестве *неорганических покрытий* применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др. К *органическим* относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

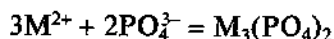
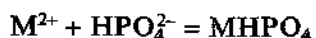
Эмалированию подвергают черные и цветные металлы, которые используют при производстве аппаратуры в фармацевтической, химической, пищевой отраслях промышленности, при производстве изделий домашнего обихода.

Эмалирование также применяют для защиты от газовой коррозии. Неорганические эмали по своему составу являются силикатами, т. е. соединениями кремния. К основным недостаткам таких покрытий относятся хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах.

Некоторые защитные покрытия образуются непосредственно на поверхности металла. Образование на поверхности металлических изделий защитных оксидных пленок в технике называют *оксидированием*. Некоторые процессы имеют специальные названия. Так, например, процессы нанесения на сталь оксидных пленок (Fe_xO_y) иногда называют *воронением*, электрохимическое оксидирование алюминия — *анодированием* (см. § 9.5). Оксидные покрытия на стали можно получить при высокотемпературном окислении на

воздухе или погружением в горячие концентрированные растворы щелочей, содержащие персульфаты, нитраты или хлораты металлов. В сухом воздухе оксидные пленки достаточно стойки; во влажной атмосфере, и особенно в воде, их защитные свойства невысоки. Защитные свойства оксидных пленок повышают пропиткой маслом.

Фосфатные покрытия на стали получают из растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка (например, $\text{ZnHPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$). Образующийся по реакциям



пористый кристаллический фосфат металла образует поверхностную пленку, хорошо сцепленную с поверхностью стали. Сами по себе фосфатные покрытия не обеспечивают достаточной защиты от коррозии. Их используют в основном в качестве подложки под краску, что повышает сцепление лакокрасочного покрытия со сталью и уменьшает коррозию в местах паров. Защитные свойства фосфатной пленки, полученной на металле, значительно повышаются после покрытия ее (или пропитки) лаком, маслом, воском.

Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и незаменимы. Лакокрасочное покрытие должно быть сплошным, беспористым, газо- и водонепроницаемым, химически стойким, эластичным, обладать высоким сцеплением с материалом, механической прочностью и твердостью. К некоторым покрытиям предъявляют специальные требования: стойкость при повышенных температурах, стойкость против кислот, щелочей, бензина и т. п. Лакокрасочные покрытия делят на две большие группы: лаки и краски (эмали). **Краски (эмали)** представляют собой смесь нерастворимых частиц пигмента (красителя), взвешенных в однородном органическом связующем. **Лаки** обычно состоят из смеси смолы или высыхающего масла с летучим растворителем. В процессе сушки происходит полимеризация смолы или масла и испарение растворителя. Пигменты обычно представляют собой оксиды металлов, например ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , или такие соединения, как ZnCrO_4 , PbSO_4 , BaSO_4 и т. п. Связующими могут быть растительные масла (льняное, древесное, ореховое, конопляное, подсолнечное, соевое и др.). Если требуется стойкость к кислотам, щелочам или к воздействию высоких температур и особенно для работы в условиях постоянного контакта с водой, в качестве связующих или их компонентов используют синтетические смолы.

Электрохимическая защита. Этот метод защиты основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Электрохимическую защиту осуществляют путем присоединения к защищаемой конструкции *протектора*, т. е. металла с меньшим отрицательным значением электродного потенциала, а также путем катодной (*катодная защита*) или анодной (*анодная защита*) поляризации за счет приложенного извне тока. Наиболее применима электрохимическая защита в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью.

При *протекторной защите* к изделию подсоединяют металл или сплав, потенциал которого значительно меньше потенциала металла изделия (рис. 10.9).

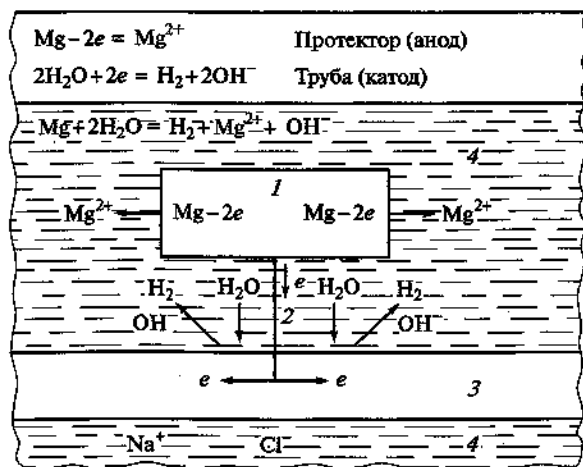
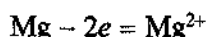
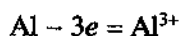
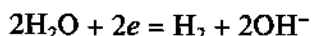


Рис. 10.9. Схема протекторной защиты стального трубопровода магнием в морской воде:
1 — протектор; 2 — соединительный провод; 3 — трубопровод; 4 — морская вода

Такие металлы или сплавы называют *протекторами*. В качестве материала протекторов используют сплавы алюминия, магния и цинка. В коррозионной среде, например в морской воде, металл протектора растворяется:



а на изделии выделяется водород:

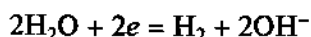


Катодную защиту (поляризацию) используют для предохранения от коррозии подземных трубопроводов, кабелей. Катодную защиту применяют также к шлюзовым воротам, подводным лодкам, водным резервуарам, буровым платформам, морским трубопроводам и оборудованию химических заводов.

Сущность катодной защиты заключается в том, что защищаемое изделие подключают к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод. Вспомогательный электрод (анод) растворяется



а на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород



Разработана также защита металла от коррозии наложением анодной поляризации. При *анодной защите* защищаемый металл при растворении покрывается пассивной пленкой, например:



Этот метод применим лишь к металлам и сплавам, способным легко пассивироваться при смещении их потенциала в положительную область (Ni, Cr,

Ti, Zr и др.). Анодную защиту применяют, например, для предотвращения коррозии нержавеющей сталей при контакте с серной кислотой.

Изменение свойств коррозионной среды. Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах коррозия обычно протекает с поглощением кислорода. Кислород удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (сульфиты, гидразин и т.п.), например $O_2 + N_2H_4 = N_2 + 2H_2O$. Агрессивность среды может уменьшаться также при снижении концентрации ионов H^+ , т.е. при повышении pH (подщелачивании). Для защиты от коррозии широко применяют ингибиторы.

Ингибитором называют вещество, при добавлении которого в небольших количествах в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла. Ингибиторы применяют главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора, например в некоторых химических аппаратах, системах охлаждения, парогенераторах и т.п. Их применяют при транспортировке газа и нефти, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в органических средах, морской воде и т.д. Широкое применение находят замедлители в процессах травления металлов для удаления с поверхности окислов или ржавчины.

По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы целесообразно разделить на адсорбционные и пассивационные.

По составу различают ингибиторы органические и неорганические. По условиям, в которых их применяют, можно выделить ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы, дающие защитный эффект в условиях атмосферной коррозии. Поскольку эффективность действия ингибитора сильно зависит от pH среды, ингибиторы можно разделить на кислотные, щелочные и нейтральные.

Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов.

Адсорбционные ингибиторы уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности процесса или сокращения площади участков, лимитирующих процесс. К таким ингибиторам относятся органические вещества, содержащие атомы N, P, S, O, Si, например диэтиламин $(CH_3CH_2)_2NH$, уротропин $N_4(CH_2)_6$, формальдегид CH_2O , пиридин C_5H_5N и его производные.

Для защиты машин, аппаратов и других металлических изделий во время их эксплуатации в воздушной атмосфере, при перевозке и хранении широко применяют летучие парофазные ингибиторы. Летучие ингибиторы вводят в контейнеры, в упаковочные материалы или помещают в непосредственной близости от рабочего агрегата. Вследствие достаточно высокого давления паров летучие ингибиторы достигают границы раздела металл — воздух и растворяются в пленке влаги, покрывающей металл. Далее они адсорбируются на поверхности металла. В качестве летучих ингибиторов используют обычно амины с небольшой молекулярной массой, в которые вводят группы NO_2 или CO_2 , например бензотриазол, карбонат этаноламина, некоторые органические нитраты.

Пассивационные ингибиторы вызывают образование на поверхности металла защитных пленок и пассивацию металла. К ним относят неорганические окислители, например NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , и вещества, образующие с ионами корродирующего металла малорастворимые соединения (полифосфаты, силикаты и карбонаты натрия, соединения кальция, магния и др.). Некоторые органические соединения, например бензоат натрия, облегчают адсорбцию кислорода и этим вызывают пассивацию металла.

❖ **Рациональное конструирование изделий.** Согласно этому методу необходимо исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных с точки зрения коррозии участков в изделиях или конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов и др.), а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

Защита от коррозии блуждающими токами. Токи, ответвляющиеся от своего основного пути, называют *блуждающими*. Источниками блуждающих токов могут быть различные системы и устройства, работающие на постоянном токе, например железнодорожные пути электропоездов, трамвайные линии, заземления постоянного тока, установки для электросварки, электролизные ванны, системы катодной защиты и т.д.

Коррозию металлов под влиянием электрического тока от внешнего источника называется *электрокоррозией*. В качестве примера рассмотрим электрокоррозию подземного трубопровода во влажной почве. Схема возникновения блуждающего тока от трамвайной линии, где стальные рельсы используют для возвращения тока к генераторной станции, показана на рис. 10.10. Вследствие плохого контакта между рельсами и недостаточной изоляции рельсов от земли часть возвращающегося тока ответвляется во влажную почву, особенно при наличии путей с низким электросопротивлением, таких как подземные трубопроводы для газа или воды.

Главный поток электронов, посылаемых генератором постоянного тока (Γ), поступает на рельсы. В зоне K_1 возникает ответвление части тока из-за высокого сопротивления на стыке. Этот участок рельса становится катодом по отношению к близко расположенному участку трубопровода. Ответвившиеся на этом участке (зона K_1) электроны связываются с молекулами O_2 , находящимися во влажной почве (или ионами H^+ в достаточно кислых почвах). Одновременно с поверхности трубы в зоне A_1 во влажную почву пере-



Рис. 10.10. Схема коррозии трубопровода блуждающими токами

ходят катионы железа. Этот участок трубопровода становится анодом и разрушается.

Далее электрический ток (после прохождения по трубе) возвращается на каком-либо участке рельса, причем катодом (K_2) будет теперь новый участок трубопровода, а анодом (A_2) — новый участок рельса. На участке A_2 рельсы растворяются, а на участке K_2 восстанавливаются молекулы кислорода или ионы водорода почвы. При этом указанный поток пополняется точно таким же числом электронов, какое он потерял при своем разветвлении. Здесь приведена лишь упрощенная схема. В действительности процессы протекают сложнее.

Коррозию блуждающими токами может, например, вызвать установленный на берегу дизель-генератор для сварки, соединенный заземленными проводами постоянного тока с находящимся в ремонте кораблем. Серьезные разрушения металла корпуса корабля могут возникать под действием той части тока, которая возвращается от сварочных электродов к береговой установке через корпус корабля и воду. В этом случае предпочтительнее устанавливать генератор на борту корабля и питать его переменным током, так как утечка в землю последнего вызывает менее сильную коррозию.

При низких плотностях блуждающего тока коррозия вследствие работы локальных микроэлементов протекает одновременно с коррозией блуждающими токами. При высоких плотностях тока в некоторых средах может начаться выделение кислорода.

Борьба с коррозией блуждающими токами заключается прежде всего в их уменьшении. Для электрифицированных железных дорог, у которых рельсы служат обратными проводами, это достигается поддержанием в хорошем состоянии электрических контактов между рельсами и увеличением сопротивления между рельсами и почвой. Коррозия блуждающими токами прекращается при соединении металлическим проводником с низким сопротивлением эксплуатируемой трубы с рельсами в зонах K_1 — A_1 (см. рис. 10.10). Это называют *дренажом*. В случае невозможности защиты с помощью дренажа закладывают параллельно рельсам специальный анод из чугунного лома и с помощью медного проводника присоединяют его к зоне K_1 . Блуждающие токи вызывают коррозию только этого специального анода, замена которого не вызывает затруднений. Когда применение специального анода не подавляет полностью коррозию, вызываемую блуждающими токами, используют катодную защиту.

Таким образом, к настоящему времени благодаря изучению механизма коррозии разработаны разнообразные методы защиты от коррозии, выбор которых определяется природой защищаемого металла, параметрами коррозионной среды и экономическими соображениями.

? 10.14. К какому типу покрытий относятся олово на стали и олово на меди? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии луженых (оловянированных) стали и меди при нейтральной реакции среды и температуре 298 К? Напишите уравнения катодных и анодных реакций.

10.15. Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

- 10.16.** Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе при pH 5 в контакте с воздухом? Напишите уравнения реакций протекающих процессов.
- 10.17.** В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
- 10.18.** Напишите уравнения электродных реакций, протекающих при катодной защите стальных труб.

Многие химические реакции протекают в растворах. Растворы характеризуются как общими (коллигативными) свойствами, так и свойствами, на которые влияет индивидуальная природа растворенных веществ. К общим свойствам относят изменения парциального давления растворителя, температуры кипения и температуры замерзания растворов, характеризующиеся законом Рауля и его следствиями, а также осмотическое давление, которого определяют по закону Вант-Гоффа. Законы Рауля и Вант-Гоффа справедливы для идеальных растворов, к свойствам которых приближаются разбавленные растворы. Для учета отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов введено понятие коэффициента активности.

Растворы, проводящие электрический ток, получили название растворов электролитов. Они условно разделены на две группы: слабые электролиты и сильные электролиты. Слабые электролиты диссоциированы частично и подчиняются закону Оствальда. Сильные электролиты диссоциированы полностью, для их характеристики вместо концентрации используют активность. Теория разбавленных электролитов позволяет рассчитывать активности ионов, однако теории растворов, охватывающей весь диапазон концентраций, пока не существует.

Важной характеристикой водных растворов является водородный показатель. Равновесие реакции в растворах электролитов смещается в сторону образования слабых электролитов, трудно растворимых соединений и комплексов.

Наряду с гомогенными обменными реакциями в растворах могут протекать гетерогенные обменные реакции, например реакции ионного обмена. К особой разновидности гетерогенного равновесия относится равновесие в дисперсных (коллоидных) системах, содержащих частицы фазы очень малых размеров и имеющих огромную поверхность раздела фаз. Важнейшим показателем коллоидных систем является их кинетическая и агрегативная устойчивость, обусловленная броуновским движением, электрокинетическим потенциалом и сольватацией ионов.

Наряду с обменными существуют окислительно-восстановительные реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов элементов. К широко распространенной разновидности окислительно-восстановительных процессов относятся электрохимические, включающие реакции превращения химической энергии в электрическую и электрической энергии в химическую. Соотношения между количеством прошедшего электричества и количеством прореагировавшего вещества определяются законом Фарадея. Важным параметром электрохимических реакций является электродный по-

тенциал, зависящий от природы реакции, температуры, активности ионов и парциального давления газообразных реагентов и продуктов реакции. При прохождении электрического тока через электрод его потенциал изменяется, т.е. возникает поляризация электрода, обусловленная замедленностью той или иной стадии электродной реакции. Величина поляризации определяется природой реакции и электрода, силой тока, температурой, концентрацией реагента.

Под действием электрического тока на электродах протекают химические реакции, получившие название электролиза. На электродах в первую очередь идут реакции электровосстановления (на катоде), имеющие наибольший положительный потенциал, и реакции окисления (на аноде), имеющие наименьший отрицательный потенциал. Электролиз нашел очень широкое применение в различных областях техники. В настоящее время разработано и используется большое число разнообразных химических источников тока: первичных и топливных элементов, аккумуляторов.

К окислительно-восстановительным относятся коррозионные процессы, которые протекают по химическому или по электрохимическому механизму. Наиболее распространена электрохимическая коррозия с поглощением кислорода и выделением водорода. На основе понимания механизма коррозии созданы и применяются различные методы защиты от коррозии.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПОНЯТИЯ

Изучив материал третьего раздела, вы должны усвоить следующие понятия, теории, закономерности:

1. Общие свойства растворов и понятие идеального раствора.
2. Законы Рауля, Вант-Гоффа и Нернста — Шилова, осмотическое давление, коэффициент распределения.
3. Сольватация и гидратация растворов электролитов и неэлектролитов, понятие сильных и слабых электролитов.
4. Основы термодинамики растворения.
5. Растворимость.
6. Теории кислот и оснований Аррениуса, Бренстеда и Льюиса.
7. Степени и константы диссоциации слабых электролитов. Закон Оствальда.
8. Основы теории разбавленных сильных электролитов, активность и коэффициент активности.
9. Ионное произведение воды и водородный показатель (рН).
10. Произведение растворимости.
11. Гидролиз солей.
12. Константа диссоциации комплексных ионов.
13. Ионный обмен.
14. Коллоидные растворы, частицы и мицеллы.
15. Электрофорез, электроосмос.
16. Коагуляция.
17. Степень окисления.
18. Законы Фарадея. Выход по току.
19. Двойной электрический слой.
20. Стандартный водородный электрод. Электродные потенциалы и ЭДС.
21. Потенциалы металлических, газовых и окислительно-восстановительных электродов.

22. Концентрационная и электрохимическая поляризация.
23. Последовательность электродных процессов.
24. Гальванопокрытия.
25. Анодная обработка металлов.
26. Первичные и топливные элементы.
27. Аккумуляторы.
28. Классификация коррозионных процессов.
29. Химическая коррозия.
30. Коррозия с выделением водорода.
31. Коррозия с поглощением кислорода.
32. Основные методы защиты от коррозии.
33. Протекторы, ингибиторы коррозии.

ОСНОВНЫЕ НАВЫКИ

Изучив материал третьего раздела, вы должны уметь:

1. Рассчитать давление насыщенного пара растворителя над раствором, изменение температуры плавления и температуры кипения, осмотическое давление раствора при известной концентрации.
2. Рассчитать молярную, моляльную и нормальную концентрации, молярную, массовую и объемную доли, титр раствора.
3. Написать уравнения процессов гидратации ионов и электролитической диссоциации электролитов.
4. Рассчитать степень диссоциации слабого электролита и концентрацию ионов в этом электролите.
5. Рассчитать ионную силу раствора и активность ионов в растворе сильного электролита.
6. Рассчитать pH растворов слабых кислот и слабых оснований, сильных кислот и сильных оснований.
7. Определить pH раствора с помощью индикаторов и pH-метра.
8. Рассчитать растворимость и произведение растворимости труднорастворимых соединений.
9. Написать уравнение гидролиза соли. Рассчитать степень гидролиза и концентрацию ионов водорода и гидроксида.
10. Написать уравнения ступенчатой диссоциации комплексных ионов и константы диссоциации.
11. Изобразить примерный состав тех или иных коллоидных частиц.
12. Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции.
13. Рассчитать по закону Фарадея количество прошедшего электричества или количество прореагировавшего на электроде вещества.
14. Рассчитать ЭДС гальванического элемента по известным термодинамическим функциям протекающей в элементе реакции.
15. Написать уравнения электродных процессов в гальваническом элементе, рассчитать изменение потенциала электрода в зависимости от изменения активности (или давления) реагентов.
16. Определить ЭДС и напряжение гальванического элемента.
17. Рассчитать потенциал окислительно-восстановительного процесса, в котором принимают участие ионы водорода.
18. Показать последовательность протекания процессов на электродах при электролизе водных растворов, определить выход по току.
19. Написать анодные и катодные реакции при нанесении гальванопокрытия, при анодной размерной обработке металлов, при анодировании.

20. Написать токообразующие реакции в первичном и топливном элементах и аккумуляторах.
21. Рассчитать возможность или невозможность газовой коррозии металла.
22. Показать, какой вид электрохимической коррозии металла возможен и какой невозможен в той или иной среде. Определить скорость коррозии.
23. Определить, какое металлическое покрытие имеет анодный характер, какое — катодный характер.
24. Подобрать протектор для защиты того или иного металла.

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Строение вещества, энергетика и кинетика химических реакций, химическое и фазовое равновесие, обменные и окислительно-восстановительные реакции были представлены в предыдущих разделах. На базе общетеоретических положений в данном разделе будут рассмотрены некоторые вопросы химии элементов и их соединений, имеющие первостепенное значение для техники. Элементы классифицированы в соответствии с длиннопериодным вариантом Периодической системы Д. И. Менделеева (см. второй форзац учебника).

Глава 11

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Начнем раздел с рассмотрения химии металлов, учитывая их очень важное значение для техники. Ограниченный объем учебника не позволяет изложить свойства всех металлов. В основном будут представлены наиболее широко применяемые элементы, главным образом — их общие свойства по группам и семействам. Рассмотрению свойств металлов предшествует краткая классификация простых веществ и химических соединений.

♦ § 11.1. Простые вещества и соединения

Аллотропия простых веществ. *Простыми* называют вещества, состоящие из атомов одного элемента. Простое газообразное вещество состоит из одно- и многоатомных молекул, в конденсированном состоянии — из атомов и молекул.

Общее число простых веществ (более 400) значительно больше числа элементов. Это обусловлено существованием простых веществ в различных аллотропных модификациях. Различают аллотропии состава и формы. В случае *аллотропии состава* модификации отличаются составом простого вещества, например O_2 и O_3 . *Аллотропия формы (полиморфизм)* обусловлена различным строением вещества. Примерами полиморфных форм служат серая и желтая сурьма. Аллотропные модификации обозначают греческими буквами α , β , γ и т.д. Причем буква α обозначает самую низкотемпературную модификацию. Более высокотемпературную модификацию обозначают буквой β и т.д.

Таблица 11.1. Некоторые характерные свойства металлов и неметаллов

Металлы	Неметаллы
Металлическая связь в кристаллах	Ковалентная связь в большинстве простых веществ
Металлический блеск	Различная окраска
Высокая теплопроводность и высокая электрическая проводимость	Низкая теплопроводность и низкая электрическая проводимость
Ковкость и пластичность	Хрупкость твердых тел
Восстановители	Многие окислители
Ионный характер оксидов. При растворении в воде оксиды образуют основания	Большинство оксидов — ковалентные соединения. При растворении в воде оксиды образуют кислоты

Металлы и неметаллы. Все простые вещества можно разделить на металлы и неметаллы, поскольку их свойства существенно различаются (табл. 11.1).

Граница между металлами и неметаллами размыта. Между ними находятся полуметаллы (рис. 11.1). Полуметаллы обладают свойствами как металлов, так и неметаллов. Например, серый мышьяк имеет металлический блеск и электрическую проводимость, а желтый мышьяк обладает чисто неметаллическими свойствами.

Большинство элементов являются металлами. Выделяют *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлы; к неметаллам относят *p*-элементы и два *s*-элемента.

Металлы																Неметаллы					
(H)																H	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	113	114	115	116	117	118				

La* — включает еще 14 лантаноидов

Ac** — включает еще 14 актиноидов

Рис. 11.1. Металлы, неметаллы и полуметаллы (заштрихованы) в Периодической таблице Д.И.Менделеева

Химические соединения. Существуют двухэлементные (бинарные), трехэлементные и многоэлементные соединения. Бинарные соединения подразделяют на оксиды, сульфиды, галогениды, нитриды, карбиды и другие сложные вещества. Различают соединения постоянного (дальтонида) и переменного (бертоллиды) состава (см. § 3, 4.6). Как было показано в гл. 4, строение реальных кристаллов отличается от строения идеальных кристаллов. В реальных кристаллах могут быть вакантными узлы решетки и, следовательно, может возникнуть дефицит по какому-либо элементу. Кроме того, частицы могут размещаться в междоузлиях, что в свою очередь может привести к избытку каких-либо элементов.

- ? 11.1. Какие аллотропные модификации олова вы знаете и как их следует обозначить?
- 11.2. Напишите уравнения реакций оксидов NO_2 и SrO , на основании которых можно судить о металлических и неметаллических свойствах элементов.
- 11.3. Приведите примеры соединений постоянного и переменного состава. К какому типу соединений относятся лед и сульфид свинца(II)?

§ 11.2. Физические и химические свойства металлов

Физические свойства металлов. Как показано в гл. 4, находящиеся в металлической решетке ионы связаны друг с другом нелокализованными подвижными электронами, поэтому металлы характеризуются высокой электрической проводимостью и высокой теплопроводностью. Максимальную электрическую проводимость имеют серебро, медь, золото и алюминий. Ионы металлов в кристалле могут скользить относительно друг друга. Этим объясняется ковкость (способность к расплющиванию) и пластичность (способность вытягиваться в проволоку и ленту). Плотность (ρ) металлов, как и других простых веществ, находится в периодической зависимости от порядкового номера элемента (рис. 11.2).

К *легким* ($\rho \leq 5 \text{ г/см}^3$) относятся s -металлы и алюминий, скандий и титан; минимальную плотность имеет литий ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$). К *тяжелым* относятся в основном d -металлы 5—7-го периодов; максимальную плотность имеет осмий ($\rho = 22,6 \text{ г/см}^3$). Температура плавления ($t_{\text{пл}}$) металлов также имеет периодическую зависимость от порядкового номера элемента (рис. 11.3). К *легкоплавким* относятся в основном s - и p -металлы, а также d -металлы 12-й группы. К *тугоплавким* ($t_{\text{пл}} > 1500^\circ\text{C}$) принадлежат в основном d -металлы 4—10-й групп. Минимальную температуру плавления имеет ртуть ($t_{\text{пл}} = -38,9^\circ\text{C}$), максимальную — вольфрам ($t_{\text{пл}} = 3380^\circ\text{C}$).

Физико-химические свойства металлов. Вследствие ненасыщенности и ненаправленности металлической связи для кристаллических решеток металлов характерна высокая плотность упаковки. Большинство металлов кристаллизуется с образованием гексагональных или кубических (гранцентрированных или объемно-центрированных) решеток. Поскольку разница энергий решеток металлов относительно невелика, большинство металлов полиморфны. Например, железо имеет четыре модификации: α (температура перехода

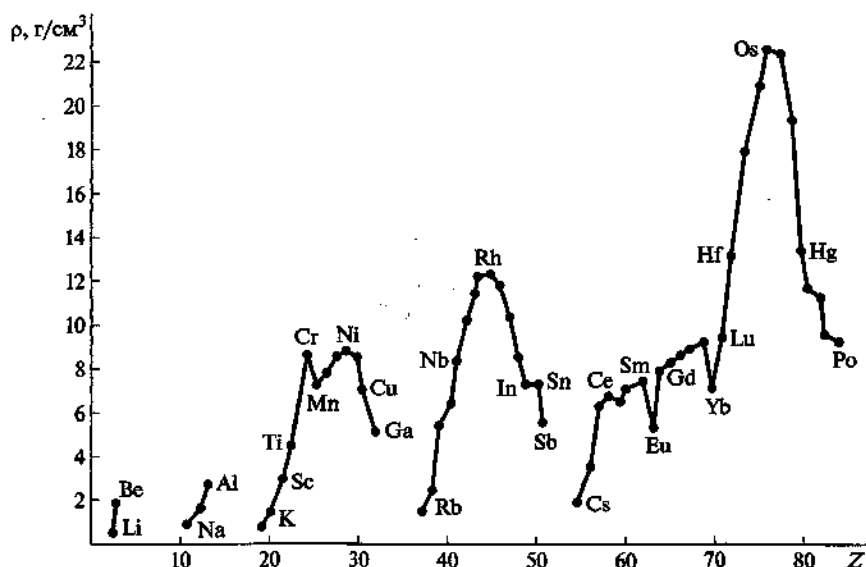


Рис. 11.2. Периодическое изменение плотности металлов

в другую полиморфную модификацию $t_n = 769^\circ\text{C}$), β ($t_n = 910^\circ\text{C}$), γ ($t_n = 1400^\circ\text{C}$) и δ ($t_n = 1539^\circ\text{C}$).

О степени неупорядоченности можно судить по энтропии. Энтропия металлов находится в периодической зависимости от порядкового номера элемента (рис. 11.4), причем эта зависимость в значительной степени обратна ходу кривых температура плавления — порядковый номер элемента (см. рис. 11.3). Высокую энтропию имеют калий, цезий, рубидий, f -элементы, жидкая

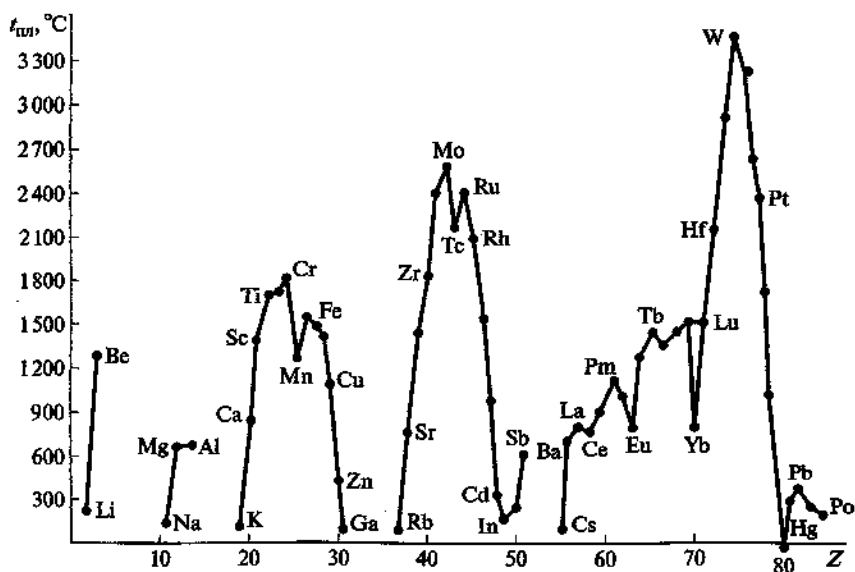


Рис. 11.3. Периодическое изменение температуры плавления металлов

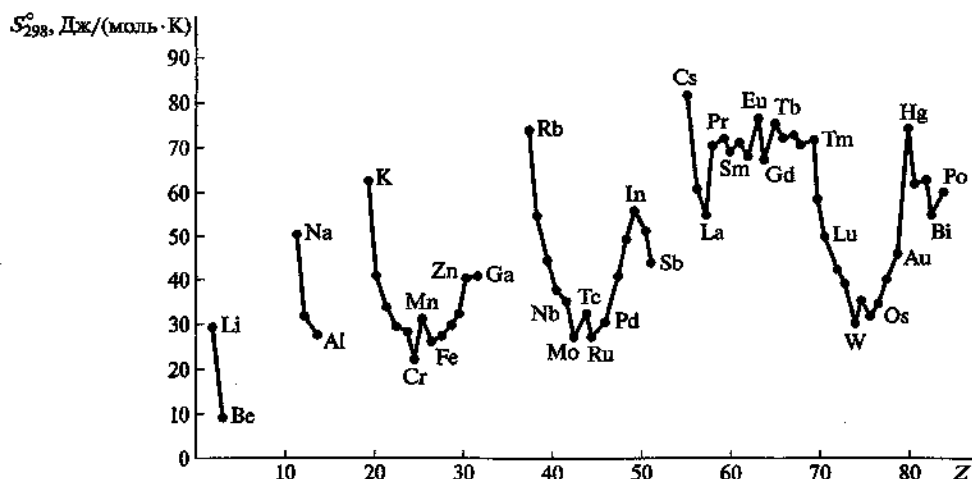


Рис. 11.4. Периодическое изменение стандартной энтропии металлов при $T = 298 \text{ K}$

рту. Минимальная энтропия (менее $30 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$) у бериллия, алюминия, хрома, железа, молибдена, рутения, вольфрама и осмия.

Все металлы — восстановители. О восстановительных способностях металлов судят по электродным потенциалам, значения которых также являются периодической функцией порядкового номера элемента. Электродные потенциалы зависят не только от природы металлов и раствора, но и от степени окисления его ионов, поэтому сравнение потенциалов необходимо проводить либо при одинаковой, либо при максимальной степени окисления. Однако пока это невозможно из-за отсутствия необходимых термодинамических данных. Приведенные на рис. 11.5 стандартные электродные потен-

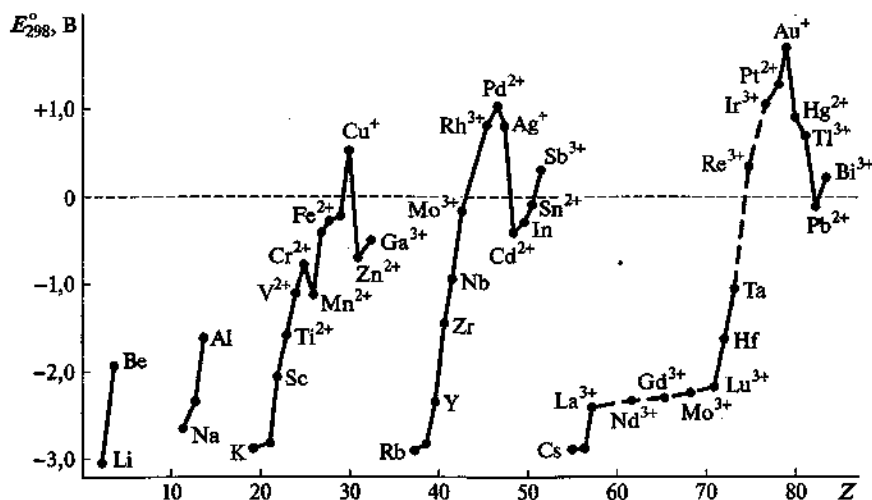


Рис. 11.5. Периодическое изменение стандартных электродных потенциалов металлов при $T = 298 \text{ K}$

циалы относятся к ионам со степенью окисления либо равной номеру группы, либо указанной на графике. Как видно, к наиболее сильным восстановителям относятся щелочные и щелочноземельные металлы, бериллий, магний, алюминий, лантаноиды и *d*-металлы 3-й и 4-й групп. Наиболее высокие положительные электродные потенциалы имеют *d*-металлы 11-й группы и платиновые металлы.

Химические свойства металлов. Будучи восстановителями металлы могут взаимодействовать с окислителями. Термодинамическая возможность реакции металла с тем или иным окислителем определяется условием $\Delta G < 0$ или $E_{\text{Ox/Red}} > E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$, где $E_{\text{Ox/Red}}$, $E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$ — электродный потенциал окислителя и металла соответственно.

Сравнение электродных потенциалов (В) окислителей:

F_2/F^-	+2,87	O_2/OH^- (pH 0)	+1,23
Cl_2/Cl^-	+1,36	O_2/OH^- (pH 7)	+0,80
Br_2/Br^-	+1,07	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+/\text{H}_2$ (pH 0)	0
		$\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+/\text{H}_2$ (pH 7)	-0,42

с электродными потенциалами металлов (см. рис. 11.5) приводит к следующим выводам. Все металлы окисляются фтором и могут окисляться хлором. Большинство металлов (кроме платины и золота) могут окисляться бромом и кислородом в кислотной среде. В нейтральной среде кислород не может окислять золото, платиновые металлы, ртуть, серебро. Ионы водорода в кислотной среде могут окислять многие металлы, кроме платиновых, ртути, золота, серебра, меди, рения, сурьмы и висмута. Реальная возможность окисления того или иного металла определяется не только термодинамикой, но и кинетикой процесса. Взаимодействие многих металлов с хромом, бромом, кислородом, ионами водорода и другими окислителями тормозится пассиви-

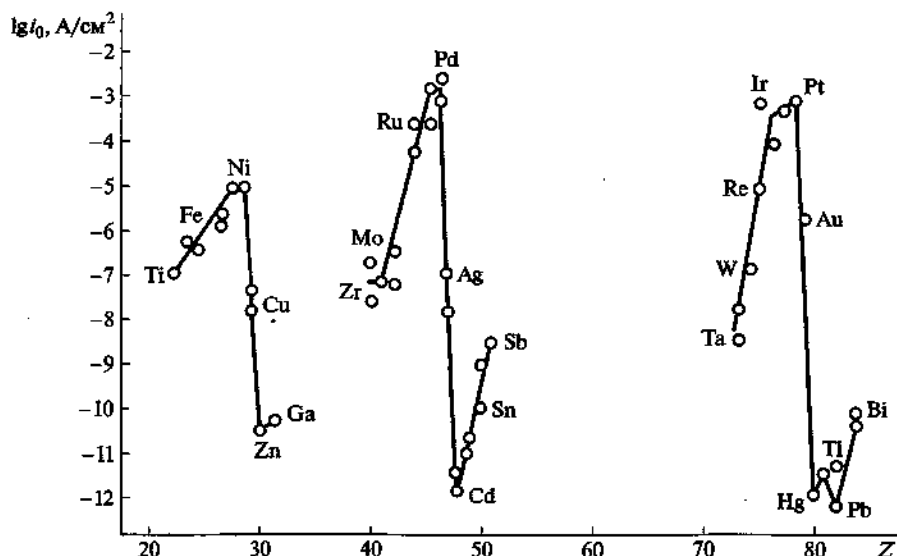


Рис. 11.6. Периодическое изменение логарифмов плотностей токов обмена катодного выделения водорода при $T = 298 \text{ K}$ в кислых растворах на различных металлах

рованными пленками на поверхности металлов. Большой склонностью к пассивации обладают бериллий, алюминий, *d*-металлы 4—10-й групп. Многие металлы катализируют различные химические и электрохимические реакции. На рис. 11.6 приведены значения логарифмов плотностей тока обмена (константы скорости реакции) катодного выделения водорода в кислых растворах. Как видно, существует периодическая зависимость константы скорости реакции от порядкового номера элемента. Максимальная скорость реакции наблюдается для *d*-металлов 8—10-й групп. Высокую каталитическую активность проявляют эти металлы и в других реакциях.

Пыль и пары некоторых металлов токсичны. Токсичность характеризуют предельно допустимыми концентрациями (ПДК) веществ в воздухе рабочей зоны (мг/м³). Наиболее токсичными являются следующие металлы (приведены их ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м³):

Be.....	10 ⁻³	Cd.....	10 ⁻²	Rh.....	10 ⁻¹
Hg.....	10 ⁻³	Ag.....	10 ⁻²	Tl.....	10 ⁻¹
Pb.....	10 ⁻²	Ni.....	10 ⁻¹	In.....	10 ⁻¹

Токсичны также их соединения.

Металлы и их катионы имеют вакантные молекулярные орбитали, поэтому большинство из них являются комплексообразователями и входят в состав комплексных соединений (см. § 3.3). Способность к комплексообразованию растет с увеличением заряда иона и уменьшением его радиуса, зависит от природы металла и наличия вакантных орбиталей у его ионов. Наиболее выражена склонность к комплексообразованию у ионов переходных металлов, особенно *d*-элементов 8—12-й групп. Комплексные соединения, особенно железа, кобальта, меди, марганца, хрома, ванадия, цинка и молибдена, входят в состав биологических систем, включая ферменты, переносчики крови и т. д.

Таким образом, химические свойства металлов находятся в периодической зависимости от порядковых номеров элементов.

- ?** 11.4. Почему *s*-металлы имеют низкие значения плотностей и температур плавления?
- 11.5. Почему при опускании стальных образцов в раствор, содержащий ионы меди, на образцах осаждается медь?
- 11.6. Какие металлы могут вытеснять ионы водорода из раствора с pH 0, а какие не могут?
- 11.7. Возможно ли самопроизвольное окисление меди и висмута ионами водорода и бромом при pH 0 и pH 7?
- 11.8. Какое число лигандов могут координировать ионы Zn²⁺ и Pt⁴⁺?

♦ § 11.3. Способы получения металлов

Распространенность и состояние металлов в природе. К наиболее распространенным в природе металлам относятся алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний и титан. Распространенность их в литосфере (на глубине до 16 км) равна:

Элемент	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti
Массовая доля, %	8,8	4,65	3,6	2,64	2,5	2,1	0,57
Молярная доля, %	6,6	1,8	2,0	2,4	1,4	2,0	0,22

Распределение металлов в земной коре может быть равномерным (рассеянные металлы) или неравномерным (в виде месторождений). Небольшая часть металлов может находиться в земной коре в свободном виде (в виде простых веществ): платиновые металлы, золото, серебро, ртуть. Остальные элементы находятся в виде химических соединений с другими элементами (в виде минералов). К наиболее распространенным соединениям относятся силикаты (KAlSi_3O_8 , $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ и др.), оксиды (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Cu_2O , CaTiO_3 , CaO и др.), сульфиды (PbS , HgS , FeS_2 , ZnS , CuS и др.), карбонаты (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 и др.), галогениды (CaF_2 , NaCl , MgCl_2 и др.), сульфаты (CaSO_4 , BaSO_4 , MgSO_4 и др.), фосфаты ($\text{CaAl}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.).

Производство и запасы металлов. Мировое производство металлов приближается к миллиарду тонн в год (табл. 11.2). Анализ данных табл. 11.2 показывает, что не существует корреляции между производством металлов и их распространенностью.

Так, производство меди и хрома соизмеримо с производством алюминия, хотя запасы первых на три порядка ниже запасов алюминия в земной коре. Следует отметить, что разведанные запасы минералов, из которых могут быть извлечены металлы, значительно меньше суммарных запасов. Например, суммарные запасы меди в земной коре оценивают в 10^{15} т, в то время как разве-

Таблица 11.2. Мировое производство и распространенность металлов в земной коре

Металл	Производство, т/год	Распространенность, мас. %	Металл	Производство, т/год	Распространенность, мас. %
Fe	$7 \cdot 10^8$	5,1	W	$10^4 - 10^5$	$1 \cdot 10^{-4}$
Cr	$\sim 10^7$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	Co	$10^4 - 10^5$	$4 \cdot 10^{-3}$
Al	$\sim 10^7$	8,8	U	$10^4 - 10^5$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Cu	$\sim 10^7$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	Ti	$10^4 - 10^5$	0,57
Mn	$\sim 10^7$	0,1	Sb	$10^4 - 10^5$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ni	$10^6 - 10^7$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	V	$10^3 - 10^4$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Zn	$10^6 - 10^7$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	Nb	$10^3 - 10^4$	$2 \cdot 10^{-3}$
Pb	$10^6 - 10^7$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Ag	$10^3 - 10^4$	$7 \cdot 10^{-6}$
Mo	$10^5 - 10^6$	$1 \cdot 10^{-4}$	Cd	$10^3 - 10^4$	$8 \cdot 10^{-6}$
Mg	$10^5 - 10^6$	2,1	Au	$10^3 - 10^4$	$5 \cdot 10^{-8}$
Sn	$10^5 - 10^6$	$8 \cdot 10^{-3}$	Bi	$10^3 - 10^4$	$2 \cdot 10^{-5}$
Na	$10^5 - 10^6$	2,64	Hg	$10^3 - 10^4$	$4,5 \cdot 10^{-6}$

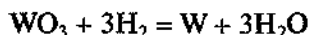
данные извлекаемые запасы на 6 порядков меньше (1—2 млрд т). На грани истощения находятся разведанные запасы хрома, никеля, цинка, меди, свинца, молибдена, олова, серебра, кадмия, ртути и других металлов. Чтобы сохранить ресурсы металлов, человечество должно предпринять очень серьезные меры, включая:

- создание принципиально новых технологий переработки сырья (создание способов получения металлов, обеспечивающих максимальное извлечение их из сырья и минимальные их потери);
- разработку принципиально новых машин, аппаратов и установок с максимальной производительностью и минимальной металлоемкостью, замену металлов на полимеры, керамику и композиционные материалы;
- вторичное использование металла машин, отслуживших свой срок;
- извлечение металлов из Мирового океана.

Основные способы получения металлов. Металлы получают из руд, т. е. из исходного сырья, в котором содержится экономически приемлемое количество металла. По мере истощения руд уменьшается экономически приемлемое содержание в них металла и повышается его стоимость.

Предварительно руду обрабатывают для увеличения концентрации металла путем отделения пустой породы и разделения остатка на различные фракции. Последующие операции заключаются в получении соединения металла, из которого удобно выделить металл тем или иным способом. Большинство металлов в природе находится в окисленном состоянии, поэтому их извлечение основано на восстановлении определенных соединений в растворах (при невысокой температуре) или расплавах (при повышенной температуре).

Восстановление проводят химическими или электрохимическими способами. Химическое восстановление заключается во взаимодействии соединений металлов с углем, водородом или металлами-восстановителями. Например, при взаимодействии оксидов железа со специально обработанным углем (коксом) образуется чугун. С помощью водорода получают вольфрам, молибден, кобальт и другие металлы, например, по реакции



Многие металлы получают взаимодействием соединений металлов с другими металлами, например: $\text{BeF}_2 + \text{Mg} = \text{Be} + \text{MgF}_2$.

Таким способом получают кадмий, олово, хром, серебро, титан и другие металлы. Кроме магния восстановителями обычно служат цинк и алюминий. Электролизом из растворов осаждают медь, никель, серебро, хром, кадмий, индий, олово и другие металлы. Электролизом из расплавов осаждают металлы — сильные восстановители, такие как щелочные металлы, магний и алюминий.

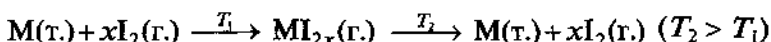
Получение чистых металлов. Свойства металлов зависят от содержания в них примесей. Например, титан долгое время не находил применения из-за хрупкости, обусловленной наличием примесей. После освоения методов очистки области применения титана резко расширились. Содержание лишь 0,03 мас. % мышьяка приводит к снижению электрической проводимости меди на 14 %. Особенно большое значение имеет чистота материалов в электронной и вычислительной технике и ядерной энергетике.

В зависимости от суммарной атомной доли примесей (от 10^{-10} до $10^{-1}\%$) различают 10 классов чистоты веществ. Если те или иные примеси особенно

нежелательны для данной области применения материала, то оговаривают допустимое содержание этих примесей. Например, атомная доля бора, гафния и кадмия в материалах атомной энергетики не должна превышать $10^{-6} - 10^{-4} \%$. Стоимость материалов возрастает по мере повышения их степени очистки.

Все методы очистки металлов можно разделить на химические и физико-химические.

Химические методы очистки заключаются во взаимодействии металлов с теми или иными реагентами, образующими с основными металлами или примесями осадки или газообразные продукты. Из-за контакта металла с реагентами и материалами аппаратуры не удастся достичь высокой степени чистоты металла. Более высокую степень очистки дают транспортные химические реакции (см. § 6.1), в которых металл с реагентом образует газообразные продукты, передаваемые в другую зону, где они разлагаются на чистый металл и исходный реагент, например:



Физико-химические методы очистки включают электрохимические, дистилляционные, кристаллизационные и другие способы.

При *электрохимическом способе (рафинировании)* очищаемый металл служит анодом, чистый металл осаждается на катоде электролизера, примеси переходят либо в раствор электролита, либо в виде осадка накапливаются в шламе (см. гл. 9). *Дистилляционные методы* заключаются в испарении жидкого (например, ртути) или расплавленного металла с последующей конденсацией паров. Отделение примесей обусловлено разными температурами испарения основного металла и примеси.

Кристаллизационные методы основаны на различном содержании примесей в твердом и расплавленном металлах. Эти методы включают зонную плавку, кристаллизационное вытягивание из расплава и др. Особенно широко применяют *зонную плавку*, заключающуюся в том, что вдоль слитка (стержня) медленно перемещают зону нагрева и соответственно зону расплавленного металла. Некоторые примеси концентрируются в расплаве и собираются в конце слитка, другие — в начале слитка. После многократных прогонок отрезают начальную и концевую части слитка, остается очищенная средняя часть образца металла.

? 11.9. Если реагенты и продукты реакции $Ti(k.) + 2I_2(g) \rightleftharpoons TiI_4(g.)$ находятся в стандартном состоянии, то при какой температуре установится равновесие этой химической реакции? Воспользуйтесь следующими данными:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(TiI_4(g.)) = -287,0 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^\circ(TiI_4(g.)) = 432,96 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$S_{298}^\circ(I_2(g.)) = 260,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}; \quad S_{298}^\circ(Ti(k.)) = 30,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

- 11.10. Объясните причину нахождения некоторых металлов в природе в свободном состоянии.
- 11.11. Напишите уравнение реакции получения молибдена восстановлением его оксидов и хлоридов водородом.
- 11.12. Напишите уравнение реакции восстановления: а) оксида хрома(III) Cr_2O_3 алюминием; б) хлорида титана(IV) $TiCl_4$ магнием.
- 11.13. Какие примеси перейдут в раствор, а какие — в анодный шлам при электрохимическом рафинировании меди, содержащей марганец, цинк и золото?

❖ § 11.4. Металлические сплавы и композиты

Металлические сплавы. *Металлические сплавы* — это вещества, обладающие металлическими свойствами и состоящие из двух или более элементов, из которых хотя бы один является металлом. Их получают охлаждением расплавленных смесей, совместным осаждением из газовой фазы, электроосаждением из растворов и расплавов, диффузионным насыщением. Свойства сплавов значительно отличаются от свойств металлов. Например, прочность на разрыв сплава меди и цинка (латуни) в три раза выше, чем меди, и в шесть раз выше, чем цинка. Железо хорошо растворимо, а его сплав с хромом и никелем (нержавеющая сталь) устойчив в разбавленной серной кислоте. Различают однофазные сплавы (твердые растворы), механические смеси и химические соединения (интерметаллиды).

Твердые растворы — это фазы переменного состава, в которых различные атомы образуют общую кристаллическую решетку. Практически все металлы образуют твердые растворы с другими металлами и неметаллами. В большинстве случаев растворимость других элементов в металлах невелика, а иногда и пренебрежимо мала. Существует несколько систем с полной взаимной растворимостью (непрерывные твердые растворы). Примерами таких твердых растворов служат сплавы серебро — золото, никель — кобальт, медь — никель, молибден — вольфрам. На рис. 6.5 была приведена диаграмма плавкости твердого раствора медь — никель.

Атомы растворяющихся элементов занимают либо узлы кристаллической решетки (*растворы замещения*), либо места между узлами (*растворы внедрения*). Растворы замещения образованы компонентами с близкими электронными структурами и размерами атомов. При растворении неметаллов в металлах обычно возникают растворы внедрения. Для твердых растворов характерно постепенное изменение свойств с изменением их состава. Твердость и прочность твердых растворов обычно выше, а электрическая проводимость и теплопроводность ниже, чем у каждого из компонентов в отдельности.

Многие металлы, взаимно растворимые в расплавленном состоянии, при охлаждении образуют смесь кристаллов с различной кристаллической решеткой. Температура плавления такой смеси ниже температуры плавления отдельных компонентов. Состав, имеющий минимальную температуру плавления, называют *эвтектикой*. Эвтектический сплав состоит из очень мелких кристаллов индивидуальных компонентов. Эвтектическую смесь обычно образуют металлы, близкие по природе, но существенно отличающиеся по типу кристаллической решетки, например свинец с оловом, свинец с сурьмой, кадмий с висмутом, олово с цинком. На рис. 11.7 приведены диаграммы плавкости сплавов кадмия с висмутом и олова со свинцом. Эвтектические сплавы характеризуются малыми размерами кристаллов и их однородностью. Эти сплавы имеют высокую твердость и высокую механическую прочность. Поэтому сплавы свинца с оловом и сурьмой применяют для изготовления типографских шрифтов и решеток аккумуляторов. Вследствие легкоплавкости сплавы свинца с оловом применяют для припоев и подшипников.

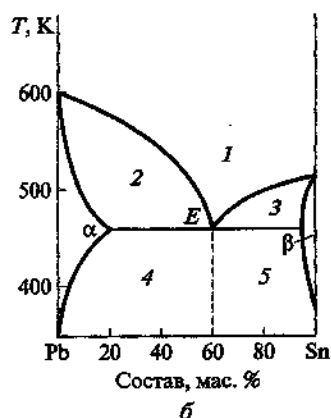
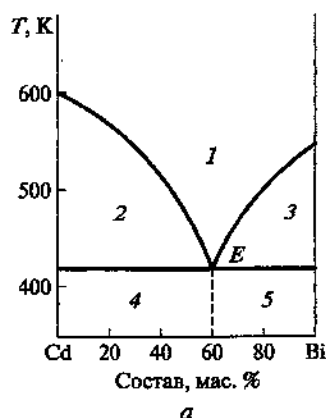


Рис. 11.7. Диаграммы плавления сплавов кадмий—висмут (а) и свинец—олово (б):

1 — жидкий раствор (расплав); 2, 3 — смеси жидкого раствора и кристаллов компонентов; 4, 5 — смеси крупных кристаллов компонентов и эвтектика; E — эвтектическая точка (равновесие жидкой фазы и эвтектической смеси мелких кристаллов); α — твердый раствор олова в свинце; β — твердый раствор свинца в олове

Для большинства эвтектических сплавов наблюдается ограниченная растворимость компонентов. Например, растворимость олова в свинце и свинца в олове составляет соответственно 19,5 и 2,5 мас. % (рис. 11.7, б).

При сильном взаимодействии между металлами образуются химические соединения, называемые *интерметаллидами*. Диаграмма плавления таких систем имеет максимум (рис. 11.8). Химические соединения могут иметь постоянный (дальтониды; см. рис. 11.8, а) или переменный (бертоллиды; см. рис. 11.8, б) состав. Наряду с интерметаллидами в системе возникают эвтектики (E_1 и E_2 ; см. рис. 11.8). Кроме того, возможна взаимная растворимость компонентов (фазы α и β ; см. рис. 11.8, б). Возможны и более сложные диаграммы плавления.

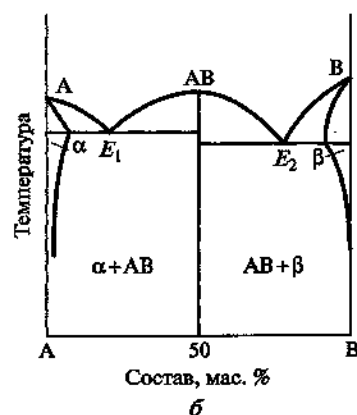
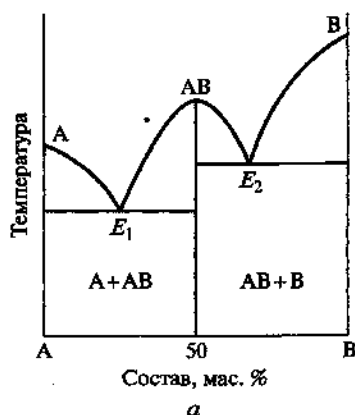


Рис. 11.8. Диаграммы плавления систем с образованием интерметаллидов постоянного (а) и переменного (б) состава с взаимной растворимостью (б) и без взаимной растворимости (а) компонентов

Химические соединения обычно возникают между металлами, отличающимися по электроотрицательности и химическим свойствам, например между магнием и медью ($MgCu_2$), никелем ($MgNi_2$), сурьмой (Mg_3Sb_2), между алюминием и никелем (Ni_3Al_2), лантаном ($LaAl_4$), кальцием и цинком ($CaZn_{10}$), лантаном и никелем ($LaNi_5$) и многими другими.

Обычно составы интерметаллидов не соответствуют формальным валентностям металлов. Кристаллические структуры интерметаллидов, как правило, непохожи на структуры индивидуальных компонентов. Свойства химических соединений существенно отличаются от свойств исходных металлов. Они характеризуются меньшими значениями теплопроводности и электрической проводимости, чем образующие их компоненты. Некоторые интерметаллиды являются даже полупроводниками.

Интерметаллиды характеризуются хрупкостью, но становятся пластичными при температурах, близких к температурам плавления. Многие из них имеют высокую химическую стойкость.

Таким образом, металлические сплавы существуют в виде твердых растворов, механических смесей, интерметаллидов и их сочетаний.

Композиционные материалы. Керметы. *Композиционные материалы (композиты)* получают сочетанием химически разнородных компонентов при сохранении границы раздела между ними. Свойства композитов существенно отличаются от свойств входящих в них компонентов.

Композиционные материалы состоят из основы (матрицы) и добавок (порошков, волокон, стружки и т. д.). В качестве основы применяют металлы, полимеры, керамику и другие материалы. Если основой служат металлы, то добавками являются металлические нитевидные кристаллы, неорганические волокна и порошки (оксид алюминия, кварц, алумосиликаты и др.).

Композиты, матрицей которых служит керамика, а добавками — металлы, называют *керамико-металлическими материалами*, или *керметами*. В качестве матрицы керметов обычно применяют оксиды алюминия, хрома, магния, циркония, карбиды вольфрама, кобальта, бориды циркония и хрома. Добавками могут служить металлы, сродство которых соответственно к кислороду, углероду, бору меньше, чем сродство к элементам-металлам основы. Наиболее распространены сочетания оксида алюминия с молибденом, вольфрамом, танталом, никелем, кобальтом, оксида хрома с вольфрамом, оксида магния с никелем, диоксида циркония с молибденом, карбидов титана и хрома с никелем и кобальтом.

В последние годы в качестве добавок композитов все более широкое применение находят наночастицы.

Композиты получают различными методами: порошковая металлургия, пропитка расплавленным металлом, химическое и электрохимическое осаждение металлов на основу. Метод порошковой металлургии включает операции смешения компонентов, их формования прессованием или прокаткой и спекания. В методе пропитки расплавленный металл заполняет поры в керамической матрице или в сетке из другого металла.

Композиты характеризуются высокой прочностью, твердостью, износостойкостью. Например, предел прочности на растяжение композита, состоящего из железного порошка и нитевидных кристаллов оксида алюминия, в три раза выше, чем неармированного железа. В пять раз возрастает усталост-

ная прочность меди при ее армировании волокнами вольфрама. Композиты широко используют в качестве конструкционных материалов, материалов износостойких контактов, подшипников, штампов и инструментов. Многие из них обладают жаростойкостью, поэтому служат огнеупорами, материалами чехлов термопар, испарителей металлов, тепловыделяющих элементов, аварийных стержней в атомной энергетике и др.

Химически стойкие керамические матрицы защищают металлы от коррозии и воздействия агрессивных сред, многие керметы устойчивы в морской воде, растворах солей, щелочей и даже кислот.

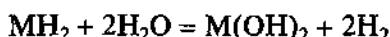
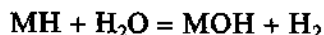
Таким образом, металлические композиты представляют собой гетерогенные системы, полученные сочетанием разнородных веществ. Свойства композитов существенным образом отличаются от свойств входящих в них компонентов.

- ?** 11.14. В каком случае больше разница между свойствами металла и сплава: а) твердый раствор; б) интерметаллид?
- 11.15. Уменьшится или увеличится температура плавления вещества при образовании сплава: а) эвтектики; б) интерметаллида?
- 11.16. Могут ли оксиды Fe_2O_3 , Al_2O_3 быть основой матриц керметов с армирующей добавкой хрома, если стандартные энергии Гиббса образования оксидов $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к.})) = -1576 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к.})) = -1058 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к.})) = -740 \text{ кДж/моль}$?
- 11.17. Кермет, состоящий из оксида алюминия и никеля, можно изготовить химическим восстановлением никеля из солей на матрицу Al_2O_3 . Напишите реакцию восстановления карбоната никеля водородом при повышенной температуре.

♦ § 11.5. Металлы 1-й и 2-й групп (s-элементы) **Периодической системы Д. И. Менделеева**

Общие свойства s-металлов. Атомы s-металлов имеют на внешнем электронном уровне один или два электрона: ns^1 или ns^2 . Степени окисления их ионов в большинстве случаев равны +1 и +2. По мере увеличения порядкового номера атомов растут их радиусы и уменьшаются энергии ионизации (рис. 11.9). Простые вещества имеют кристаллическую решетку с относительно слабыми металлическими связями.

Все s-металлы кроме бериллия имеют невысокую температуру плавления (см. рис. 11.3), невысокую твердость и прочность. Плотность этих металлов невелика и составляет $0,58 - 3,76 \text{ г/см}^3$. Все s-металлы — сильные восстановители. Значения их стандартных электродных потенциалов ниже $-2,0 \text{ В}$ (кроме бериллия; см. рис. 11.5). При взаимодействии с водородом s-металлы образуют ионные гидриды MH и MH_2 , которые в присутствии воды подвергаются гидролизу:



Реакцию гидролиза гидридов используют для получения водорода в автономных устройствах. Гидриды металлов также используют для получения не-

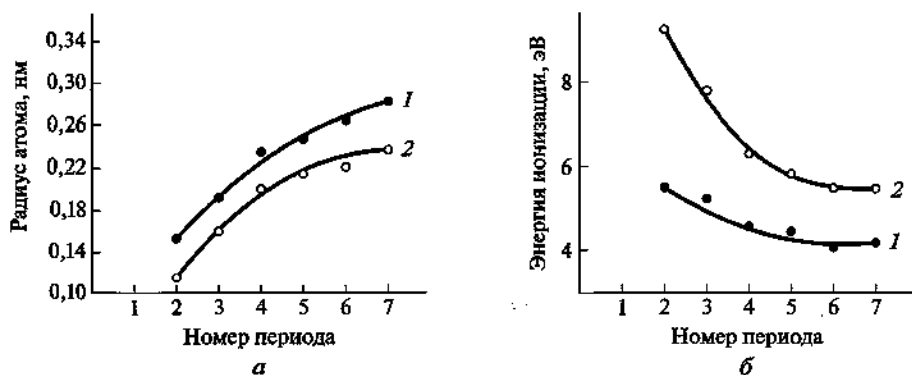
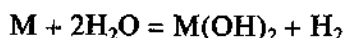
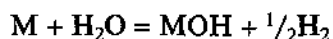


Рис. 11.9. Металлические радиусы (а) и первые энергии ионизации (б) атомов *s*-элементов 1-й (1) и 2-й (2) групп Периодической системы

которых металлов. Все *s*-металлы кроме бериллия и магния бурно (опасно) реагируют с водой с выделением водорода:



Активность *s*-металлов в реакции с водой возрастает с увеличением атомного номера в группе.

Вследствие высокой активности щелочные и щелочноземельные металлы нельзя хранить на воздухе. Их хранят в запаянном состоянии в керосине либо под слоем вазелина или парафина. Все *s*-металлы образуют оксиды, при растворении которых в воде образуются щелочи. Оксид магния малорастворим в воде, его гидроксид $Mg(OH)_2$ имеет основной характер. Оксид бериллия амфотерен.

При взаимодействии с галогенами *s*-металлы образуют хорошо растворимые в воде галогениды. Также хорошо растворимы в воде нитраты этих металлов. Растворимость сульфатов и карбонатов элементов 2-й группы значительно меньше, чем сульфатов и карбонатов элементов 1-й группы.

Щелочные металлы. Натрий Na (2,64 % по массе), калий K (2,41 %), литий Li (0,0065 %) и рубидий Rb (0,015 %) относятся к распространенным, а цезий Cs ($7 \cdot 10^{-4}$ %) — к малораспространенным в земной коре элементам; франций Fr — искусственно полученный элемент.

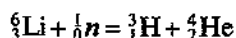
Все они — очень химически активные вещества, причем их активность возрастает от лития к францию. Так, рубидий и цезий реагируют с водой со взрывом, калий с воспламенением выделяющегося водорода, натрий и литий — без возгорания. Они реагируют с большинством элементов и многими соединениями, с некоторыми из них, например галогенами и кислородом, с самовоспламенением или взрывом. С кислотами взаимодействуют бурно (опасно), восстанавливая их до низшей степени окисления, например:



Со многими металлами щелочные металлы образуют интерметаллиды.

Наименее активен из щелочных металлов литий. В щелочных растворах, например, он реагирует с водой относительно медленно из-за образования защитной оксидной пленки. Еще более устойчив литий в неводных растворах электролитов, например в пропиленкарбонатном ($C_3H_6O_2CO$) или тионилхлоридном ($SOCl_2$) растворах, что позволило создать химический источник тока с литиевым анодом, неводными растворами электролитов и различными окислителями (MnO_2 , FeS_2 , CuO , SO_2 , $SOCl_2$ и др.). Поскольку литий имеет отрицательный потенциал и малую атомную массу, удельная энергия этих химических источников тока, особенно при отрицательных температурах ($t < 0^\circ C$), в 4—10 раз выше удельной энергии традиционных химических источников тока (см. § 9.6).

Металлический литий применяют также в термоядерных реакторах для получения трития:



Легирующая добавка лития к алюминиевым сплавам повышает их прочность и коррозионную стойкость, а к меди — электрическую проводимость. Натрий используют в металлургии для получения металлов и удаления мышьяка из свинца, а также в качестве жидкого теплоносителя в атомной энергетике и химической промышленности. Рубидий и цезий при освещении легко теряют электроны, поэтому служат материалами фотоэлементов.

Щелочи и соли щелочных металлов широко распространены и применяются, например, в машиностроении — для обезжиривания деталей, нейтрализации стоков ($NaOH$, Na_2CO_3), в энергетике для водоподготовки ($NaOH$, $NaCl$), для защиты от коррозии (смесь $LiCl - LiOH$), в металлургии ($NaCl$, KCl , $NaNO_3$, KNO_3), в химической промышленности ($NaOH$, Na_2CO_3 и др.), в быту ($NaCl$, Na_2CO_3 и др.), при сварке и пайке (LiF), в сельском хозяйстве (KCl , KNO_3 , K_2SO_4 и др.), медицине и т. д.

Некоторые соли натрия и калия используют в качестве пищевых добавок. На этикетках пищевых продуктов указывают Е-числа, соответствующие определенным добавкам. Так, добавки от E200 до E290 — это консерванты (например, Na_2SO_3 (E221), $NaNO_2$ (E250), $NaNO_3$ (E251)); от E300 до E321 (антиоксиданты, например аскорбат натрия (E301)); от E322 и выше — эмульгаторы, стабилизаторы (например, дигидроцитрат натрия (E322), дигидрофосфат натрия (E339)). Ионы K^+ и Na^+ играют важную роль в живой природе.

Бериллий и магний. Магний Mg относится к наиболее распространенным на Земле элементам (2,1 % по массе). Бериллий Be относительно мало распространен ($6 \cdot 10^{-4}$ %); он характеризуется высокой температурой плавления ($1278^\circ C$), высокой твердостью и прочностью. Магний мягче и пластичнее бериллия, относительно легкоплавок ($t_{пл} = 650^\circ C$).

Светло-серый бериллий и серебристо-белый магний покрываются на воздухе оксидной пленкой, защищающей их от взаимодействия с кислородом и водой. Магний химически активнее бериллия. При нагревании оба металла сгорают в кислороде. Магний реагирует с водой. Галогены реагируют с бериллием и магнием при обычных температурах. В растворах кислот оба металла растворяются с выделением водорода. Бериллий растворяется также в щелочах.

Окислительные концентрированные кислоты пассивируют бериллий. Бериллий и магний образуют интерметаллиды со многими металлами. Бериллий применяют в атомной энергетике как замедлитель нейтронов. Введение бериллия в металлические сплавы повышает их прочность, твердость, упругость и коррозионную стойкость. Особый интерес представляет бериллиевая бронза (сплав меди и бериллия, содержащий 2,5 мас. % бериллия), из которой готовят пружины и другие упругие элементы приборов и устройств.

Магний в основном применяют в виде сплавов с другими металлами. Сплавы электрон (с алюминием и цинком), магнилий (с алюминием), МА8 (с марганцем и церием) используют в авиационной технике и других отраслях. Магний и его сплавы применяют как протекторы для защиты от коррозии.

Гидроксиды бериллия и магния мало растворимы в воде, а большинство их солей хорошо растворимы в воде. Соли бериллия гидролизуются уже при комнатной температуре, а соли магния — при повышенной температуре. Бериллий и его соединения — очень токсичны(!).

Из соединений магния наибольшее применение нашел оксид MgO (наполнитель резины, компонент огнеупоров и строительных материалов) и хлорид $MgCl_2$ (в производстве магнезильного цемента). Магний и кальций являются жизненно необходимыми элементами для человека и животных.

Щелочноземельные металлы (элементы подгруппы кальция). В подгруппу кроме кальция входят стронций, барий и радий. В свободном состоянии это — белые блестящие металлы. Кальций получают электролизом расплава хлорида кальция, стронций и барий — алюмотермическим способом. Радий не имеет устойчивых изотопов и в природе встречается в основном в урановых рудах.

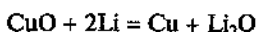
Эти металлы окисляются кислородом, серой, галогенами; активно взаимодействуют с водой с образованием сильных оснований. Оксиды металлов энергично реагируют с водой согласно уравнению $MO + H_2O = M(OH)_2$.

Большинство солей щелочноземельных металлов с однозарядными анионами хорошо растворимы в воде, с двухзарядными анионами — мало растворимы. Соли кальция и магния играют важную роль в природных процессах. Общая их концентрация (ммоль-экв/л) определяет жесткость воды (см. § 12.3). При использовании природных вод жесткость снижают (см. § 12.3). В то же время небольшое содержание (менее 10 мг/л) гидрокарбонатов кальция и магния придает питьевой воде необходимый вкус. Кроме того, присутствие небольшого количества солей кальция полезно в связи с биологической ролью кальция в организме. Кальций образует костные ткани организма. Ионы магния и кальция входят в состав жизненно важных ферментов. Соединения кальция — составляющая различных стекол и вяжущих веществ (см. § 12.4).

- ? 11.18. Напишите реакции калия и кальция с водой и кислородом.
11.19. Напишите реакции натрия с водой, серной кислотой и азотной кислотой. Опасны ли эти реакции? Почему?
11.20. В технике нашел применение новый химический источник тока:



Токообразующая реакция в источнике:



Определите изменение стандартной энергии Гиббса реакции и ЭДС элемента (см. прил. 2).

11.21. Напишите реакцию получения магния из его хлорида с помощью натрия.

11.22. Приведите электронную конфигурацию иона бериллия. Какое координационное число и какую структуру будет иметь комплекс бериллия с гидроксид-ионами? Напишите уравнение образования комплексного соединения при взаимодействии хлорида бериллия и гидроксида натрия.

♦ § 11.6. Некоторые металлы 13-й и 14-й групп (*p*-элементы) Периодической системы Д. И. Менделеева

Атомы *p*-металлов на внешнем электронном уровне имеют от одного до трех *p*-электронов. Таких элементов семь: алюминий, галлий, индий, таллий, олово, свинец, висмут. К металлам также иногда относят полуметаллы (см. § 11.1), такие как сурьма и астат. В данном параграфе будут рассмотрены алюминий, олово и свинец как наиболее важные для техники *p*-металлы.

Алюминий. Алюминий находится в 13-й группе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Некоторые свойства элементов 13-й группы приведены в табл. 11.3.

По распространению в земной коре (8,8 мас. %) алюминий уступает место лишь кислороду и кремнию. Получают алюминий электролизом расплавленной смеси глинозема Al_2O_3 и криолита Na_3AlF_6 (92—94 мас. %). Мировое производство алюминия составляет около 10^7 т в год. Алюминий — серебристо-белый металл; имеет высокую электрическую проводимость и теплопроводность.

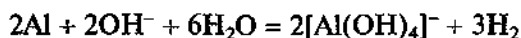
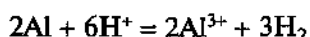
Алюминий относится к числу химически активных металлов, он — сильный восстановитель ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ = -1,66$ В). Уже при комнатной температуре взаимодействует с кислородом, хлором и бромом, при нагревании до 800°C — с азотом. При взаимодействии со фтором образуется нассивированная плен-

Таблица 11.3. Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов 13-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Атомный радиус, нм	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
Энергия ионизации I_1 , кДж/моль	800	578	578	559	588
Электроотрицательность	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Плотность, г/см ³	3,3	2,7	5,9	7,3	11,9
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	2 074	660	29,8	156,6	303
Электродный потенциал $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}}^\circ$, В	—	−1,662	−0,529	−0,43	0,71

ка AlF_3 . В большинстве соединений алюминий проявляет степень окислений +3. Координационное число алюминия в комплексных соединениях обычно равно 4 или 6 (соответственно тетраэдрическое и октаэдрическое расположение лигандов).

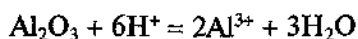
Алюминий — амфотерный металл, способный растворяться в кислотах и щелочах:



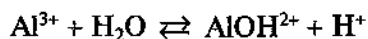
При взаимодействии с кислородом воздуха алюминий покрывается тонкой пленкой Al_2O_3 , защищающей от коррозии, поэтому он устойчив в атмосфере. Вследствие образования пленки Al_2O_3 (пассивирования) алюминий устойчив в концентрированных растворах азотной и серной кислот. Относительно толстую пористую (до 100 мкм) пленку Al_2O_3 на поверхности металла можно создать методом анодирования. Метод заключается в анодной обработке алюминия в растворах серной, хромовой, борной или щавелевой кислот (см. гл. 9).

Благодаря сочетанию высокой прочности, пластичности, электрической проводимости, малой плотности, коррозионной устойчивости и нетоксичности алюминий находит все более широкое применение, в том числе для изготовления электрических проводов и конденсаторов, химической аппаратуры, посуды, фольги для фармацевтической и пищевой промышленности. Сплавы алюминия: дюралюминий (Al 94 %, Cu 4 %, Mg 0,5 %, Fe 0,5 %, Si 0,5 %, Mn 0,5 % по массе) и силумин (Al 85—90 %, Si 10—14 %, Na 0,1 % по массе) — применяют как конструкционные материалы в автомобильной, авиационной, космической, судостроительной и других отраслях промышленности. Алюминий также входит в состав многих сплавов как легирующая добавка для повышения жаростойкости.

К числу наиболее важных для практики соединений алюминия относится его оксид, который можно получить разложением гидроксида алюминия при 400 °С. Полученный таким образом Al_2O_3 хорошо поглощает воду и может служить адсорбентом. Этот оксид растворяется в кислотах:



После термообработки при температуре 1000 °С оксид Al_2O_3 становится химически инертным. В природе встречается минерал корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), обладающий высокой твердостью и используемый как абразивный материал. Природные или синтезированные образцы Al_2O_3 с примесями Cr(III) (рубин) или Fe(III) и Ti(IV) (сапфир) являются драгоценными камнями; используются как опоры в часовых механизмах и материалы в квантовых генераторах. Прокаливанием природного минерала боксита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) получают модификацию Al_2O_3 , называемую алундом, применяемую как абразивный и огнеупорный материал. Соли алюминия подвергаются гидролизу:

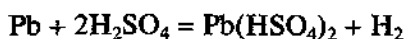
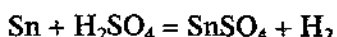
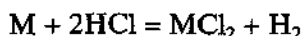


Поэтому некоторые из них, например карбонат, сульфит, сульфид, в воде неустойчивы.

Алюминий входит в состав природных минералов — алюмосиликатов, которые в последние годы находят все более широкое применение для нужд человека. Большое внимание уделяется *цеолитам*, состав которых выражается формулой $M_x\text{Э}_y\text{O}_{2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Na}, \text{Ca}$ (иногда $\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}$); $\text{Э} = \text{Al}, \text{Si}$. Кристаллы цеолитов имеют поры, вследствие чего могут сорбировать различные вещества, а также обменивать молекулы воды на другие молекулы (например, аммиака), одни катионы на другие катионы (ионообменные цеолиты). Некоторые синтетические цеолиты называют *молекулярными ситами*, так как они обладают порами определенного размера, поэтому могут поглощать небольшие молекулы (например, $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$), но не сорбируют крупные молекулы (например, молекулы углеводородов). Молекулярные сита используют для разделения и осушки газов. Синтетические цеолиты, содержащие *d*-элементы, служат катализаторами химических реакций.

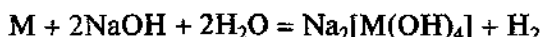
Олово и свинец. Олово Sn и свинец Pb — относительно распространены в земной коре ($8 \cdot 10^{-2}$ и $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ по массе соответственно). Основные природные минералы — касситерит SnO_2 и галенит PbS . Металлы получают восстановлением оксидов SnO_2 и PbO . Мировое производство олова — 10^5 т в год, свинца — на порядок выше. Если темпы роста потребления свинца сохранятся, то через 50 лет основные запасы его будут исчерпаны. Это — легкоплавкие ($t_{\text{пл}}(\text{Sn}) = 232^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{Pb}) = 327^\circ\text{C}$), мягкие металлы серебристо-белого (олово) и голубоватого (свинец) цвета. Олово существует в виде двух модификаций — β (белое) и α (серое) ($t_{\text{п}} = 13,2^\circ\text{C}$), существенно отличающихся плотностью (7,3 и 5,75 г/см³ соответственно). Поэтому при переходе из β - в α -модификацию олово превращается в серый порошок (оловянная чума). Переход белого олова в серое ускоряется при низких температурах (-30°C и ниже).

Для олова характерны степени окисления +2, +4, для свинца +2. При комнатной температуре на воздухе олово не окисляется, а свинец покрывается защитной оксидной пленкой. Вода практически не действует на эти металлы. Разбавленные соляная и серная кислоты очень медленно растворяют олово и почти не действуют на свинец из-за высокого перенапряжения водорода на этих металлах и образования защитных покрытий на свинце. В концентрированных соляной и серной кислотах, особенно при нагревании, оба металла растворяются:



Азотная кислота растворяет оба металла, причем с увеличением ее концентрации скорость растворения олова растет, а свинца — уменьшается (снижение растворимости $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

Олово и свинец — амфотерные металлы, поэтому растворяются не только в кислотах, но и в щелочах:

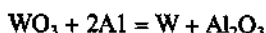


Свинец и его растворимые соединения очень ядовиты. Олово и свинец с древних времен известны человечеству и в настоящее время широко приме-

яются в различных отраслях техники. Олово устойчиво на воздухе. Оловянное покрытие стальных изделий в растворах органических кислот является анодным, продукты его коррозии не токсичны, поэтому олово используют для лужения жести в консервной промышленности. Олово входит в состав сплавов с медью (бронзы), с медью и цинком (латунь), сурьмой (баббит) и др. Основная доля свинца расходуется на изготовление аккумуляторов (см. гл. 9) и оболочек кабелей, а также для защиты от излучений. Сплавы свинца с оловом и другими металлами применяют для изготовления подшипников, типографских шрифтов, в качестве припоев.

Среди соединений свинца наибольшее значение для практики имеют его оксиды PbO и PbO_2 . Первый входит в состав оптических стекол и хрусталя. В лакокрасочной промышленности используют смешанный оксид сурик Pb_3O_4 (ярко-красный), $PbCrO_4$ (оранжево-красный) и $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (белила).

- ? 11.23. Алюминий применяют для получения некоторых металлов путем восстановления их оксидов (алюмотермия), например по реакции



Определите, могут ли самопроизвольно протекать реакции восстановления оксидов Cr_2O_3 и MgO алюминием при температурах 298 и 1000 К.

- 11.24. В азотной кислоте олово окисляется до $Sn(IV)$, причем в разбавленной кислоте образуется нитрат олова(IV), а азот изменяет степень окисления до +2, а в концентрированной кислоте образуется оловянная кислота H_2SnO_3 , а азот изменяет степень окисления до +4. Напишите уравнения реакций растворения олова.
- 11.25. Напишите электронную конфигурацию иона Pb^{2+} . Покажите, какие его вакантные электронные орбитали участвуют в образовании донорно-акцепторных связей в ионе $[Pb(OH)_4]^{2-}$. Какую геометрическую структуру имеет этот ион?

♦ § 11.7. Основные закономерности химии d -элементов

Электронная структура. Атомы большинства d -элементов имеют на внешнем слое по два s -электрона и на предвнешнем слое — от 1 до 10 электронов $((n-1)d^{1-10}ns^2)$. Исключение составляют атомы 11-й группы $((n-1)d^{10}ns^1)$, некоторые атомы 6-й группы ($Cr\ 3d^5 4s^1$, $Mo\ 4d^5 5s^1$) и 8—10-й групп ($Ru\ 4d^7 5s^1$, $Rh\ 4d^8 5s^1$, $Pt\ 5d^9 6s^1$), на внешнем уровне которых имеется лишь по одному электрону (провал одного s -электрона на d -подуровень). Внешний s -подуровень палладия не заполнен ($Pd\ 4d^{10} 5s^0$). В Периодической системе d -элементы находятся в середине периода между s - и p -элементами и называются *переходными металлами*. Формирующими у них являются d -электроны.

Разность между энергиями ns -, np - и $(n-1)d$ -электронов невелика, поэтому при образовании простых веществ (металлов) вместо ns - и np - и частично $(n-1)d$ -уровней возникают зоны проводимости, в которых размещаются нелокализованные (обобществленные) электроны. Образование зон проводимости, не до конца заполненных нелокализованными электронами, и обуславливает металлическое состояние этих веществ. Число нелокализованных

электронов в зоне проводимости различных d -элементов изменяется в небольшом интервале (от 1,5 до 2,5 на атом), поэтому d -металлы кристаллизуются, как правило, в кубической или гексагональной решетке. Наличие обобществленных электронов обуславливает металлические свойства d -элементов: электрическую проводимость, теплопроводность, металлический блеск и ковкость.

Важная особенность d -элементов — образование ковалентной связи между соседними атомами за счет d -электронов, что существенно влияет на свойства этих металлов. Число d -электронов изменяется по периоду, соответственно изменяются физические и химические свойства металлов. С увеличением порядкового номера элемента в одной группе Периодической системы изменяется электронная структура металла в силу нескольких причин: появление вакантных подуровней (сначала f , затем и g); проникновение s -электронов под экран d -, а затем d - и f -электронов; f -сжатие в шестом периоде. Поэтому свойства d -металлов пятого и шестого периодов заметно отличаются от свойств элементов четвертого периода.

Физические свойства. На физические свойства простых веществ заметно влияет число неспаренных d -электронов в предвнешнем слое, которые могут образовать локализованную связь. Максимальная температура плавления наблюдается у элементов 5—6-й групп, имеющих по 3—4 неспаренных d -электрона (рис. 11.10). Эти же элементы характеризуются максимальной эн-

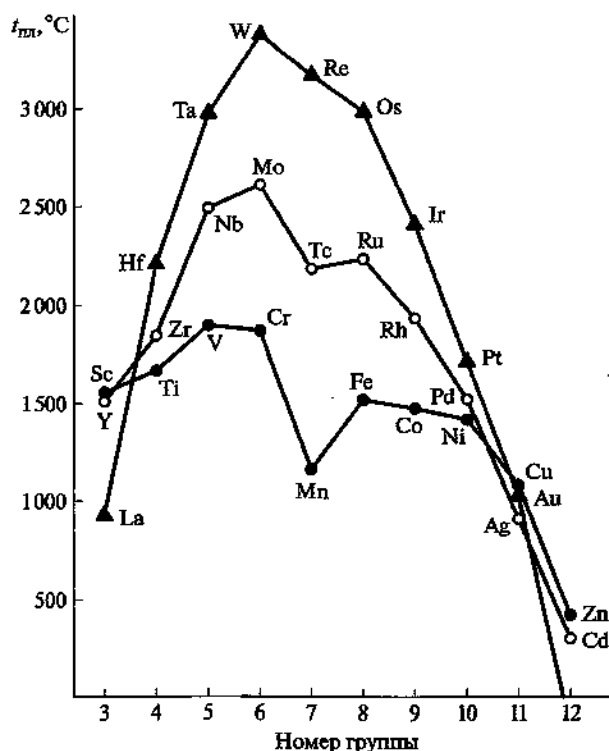


Рис. 11.10. Изменение температуры плавления d -элементов разных групп

талийей атомизации (энергией превращения металла в газообразное состояние, рис. 11.11).

Заметное снижение температуры плавления и энергии атомизации, наблюдаемое у марганца и технеция, обусловлено особенностями электронной структуры этих металлов (завершается заполнение пяти атомных орбиталей d -подуровня по одному электрону). Для металлов, имеющих на внешнем s -подуровне один электрон (Cr, Mo и особенно Cu, Ag, Au), как правило, характерна более высокая электрическая проводимость. Элементы 3-й группы, имеющие всего один d -электрон, по своим свойствам близки к соседним щелочноземельным металлам, а d -элементы 12-й группы до конца заполненным d -подуровнем близки по свойствам к своим соседям — p -элементам (подгруппа галлия).

Химические свойства. Все d -элементы являются восстановителями. Кривые зависимости электроотрицательности (рис. 11.12) от номера группы и стандартных электродных потенциалов (см. рис. 11.5) от порядкового номера элемента в периоде проходят через максимум для металлов 8—11-й групп. Наиболее сильными восстановителями являются элементы 3-й группы, а также цинк и кадмий (11-я группа). Соответственно, для всех d -элементов, кроме платиновых металлов и металлов 11-й группы, термодинамически вероятна коррозия с выделением водорода в растворах кислот. Однако на поверхности большинства d -металлов образуются защитные оксидные пленки, вы-

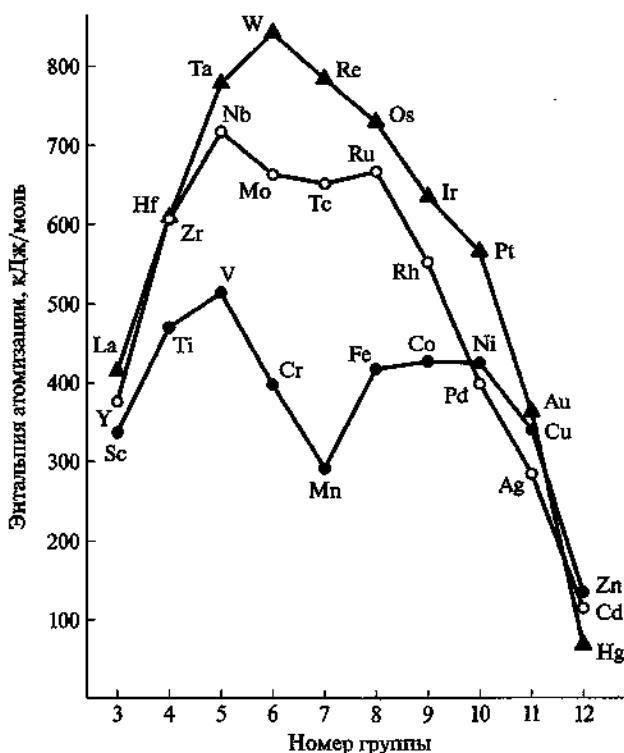


Рис. 11.11. Изменение энтальпии атомизации d -элементов разных групп

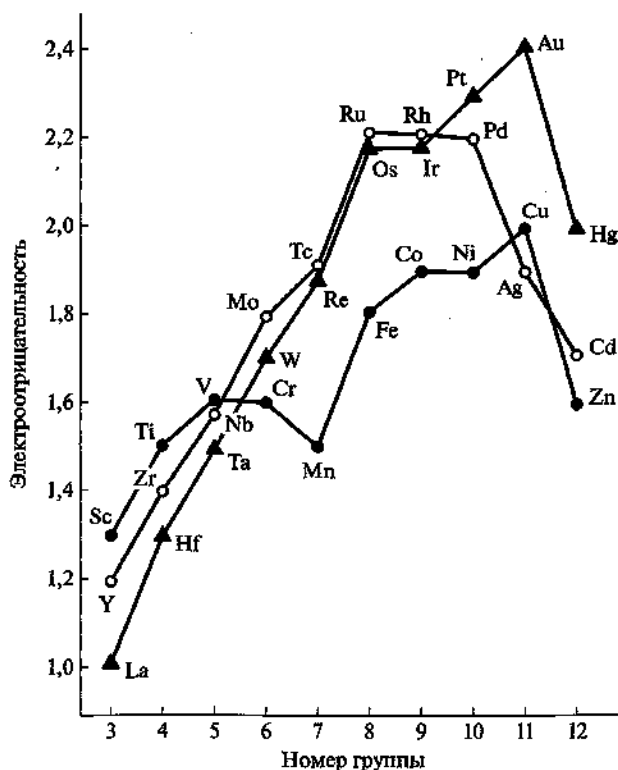


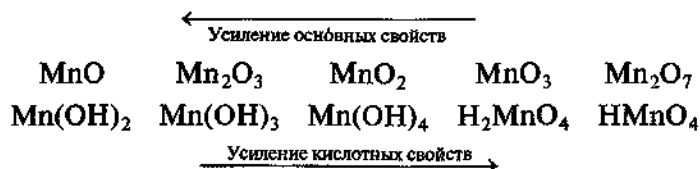
Рис. 11.12. Изменение электроотрицательности *d*-элементов разных групп

зывают их пассивацию и предохраняющие от коррозии. Наиболее склонны к пассивации металлы 4—6-й групп. Элементы 3-й и 12-й групп (кроме ртути) легко взаимодействуют с разбавленными кислотами, а некоторые, например лантан, и с водой.

Общим свойством соединений почти всех *d*-элементов является переменная степень окисления. На внешнем электронном слое большинства *d*-элементов находятся два *s*-электрона, поэтому они проявляют степень окисления +2. Высшая степень окисления элементов, не содержащих на орбиталях пар *d*-электронов (3—7-я группы), соответствует номеру группы. Для элементов 8—10-й групп, на *d*-орбиталях которых имеются электронные пары, высшие степени окисления не характерны. Исключение составляют рутений и осмий, проявляющие высшую степень окисления +8. Благодаря переменным степеням окисления для большинства *d*-элементов характерны окислительно-восстановительные реакции. Строение и свойства соединений *d*-элементов зависят от степени окисления атомов. Соединения металлов низшей степени окисления (обычно +2, иногда +1) с сильными окислителями имеют, как правило, ионный характер. Соединения многих *d*-элементов со слабыми окислителями (азот, бор, углерод, сера, кремний) являются металлоподобными веществами. Они обладают электрической проводимостью, некоторые из них (Nb_xN_y , Nb_xC_y и др.) и сверхпроводимостью при низких температурах. Большинство соединений металлов в низшей степени окисления — восстано-

тели. В соединениях металлов в высшей степени окисления химические связи имеют характер ковалентных полярных. Например, в молекуле TiCl_4 атомы хлора образуют ковалентные связи с четырьмя гибридованными d -орбиталями титана. При обычных условиях хлорид титана(IV) — жидкость.

Соединения d -элементов высшей степени окисления — сильные окислители (KMnO_4 , K_2CrO_4 и др.). С увеличением степени окисления атомов в оксидах и гидроксидах усиливается кислотный характер последних:



Оксид марганца MnO является основным, гидроксид Mn(OH)_4 — амфотерным, соединение HMnO_4 — очень сильная кислота.

Атомы d -элементов и их ионы имеют большое число вакантных орбиталей внешнего (p - и s -орбитали) и предвнешнего (d - и f -орбитали) слоев и относительно небольшой радиус (см. рис. 1.7), поэтому для них характерна склонность к комплексообразованию (см. § 3.3, 3.4, 8.6). Они могут образовывать комплексы нейтрального (например, Mn(CO)_5), катионного (например, $[\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}$) и анионного (например, $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$) характера. Прочность комплексов с одинаковыми лигандами возрастает с увеличением заряда иона металла и уменьшением его радиуса, в одном периоде — слева направо.

Поскольку d -металлы и их ионы имеют неспаренные электроны, способные при поглощении световой энергии переходить из основных энергетических уровней и подуровней на более высокие уровни (в возбужденное состояние), большинство ионов и их соединений окрашены в тот или иной цвет. Окраска зависит от разности энергий основного и возбужденного состояний и, соответственно, от длин волн поглощаемого света. В свою очередь разность

Таблица 11.4. Окраска ионов некоторых d -элементов

Ион	Окраска	Ион	Окраска
$\text{Ti}^{3+}(\text{водн.})^*$	Пурпурная	$\text{Co}^{2+}(\text{водн.})$	Розовая
$\text{Cr}^{3+}(\text{водн.})$	Фиолетовая	$[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$	Оранжевая
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{водн.})$	Желтая	$[\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	Пурпурная
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{водн.})$	Оранжевая	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	Голубая
$\text{Mn}^{2+}(\text{водн.})$	Розовая	$\text{Ni}^{2+}(\text{водн.})$	Зеленая
$\text{MnO}_4^{2-}(\text{водн.})$	Пурпурная	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	Желтая
$\text{Fe}^{2+}(\text{водн.})$	Светло-зеленая	$\text{Cu}^{2+}(\text{водн.})$	Голубая

* Символ (водн.) означает состояние в водном растворе.

энергий определяется электронным строением ионов d -элементов, характером лигандов (см. гл. 3) и строением комплексов (табл. 11.4).

Цвет драгоценных камней (аквамарин, аметист, бирюза, гранат, изумруд, рубин, топаз и др.) объясняется окраской примесных ионов d -металлов (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{3+} и др.).

Многие d -металлы, особенно металлы 8—11-й групп, являются катализаторами различных реакций (см. § 7.5).

? 11.26. Объясните, почему титан, имеющий более низкий отрицательный потенциал, чем цинк (см. рис. 11.5), в серной кислоте не растворим, в то время как цинк легко растворяется.

11.27. Дайте объяснение большой склонности d -элементов к образованию комплексных ионов. Приведите примеры комплексных катионов и анионов. Определите координационные числа и заряды комплексообразователей.

11.28. Объясните, почему d -элементы характеризуются переменными степенями окисления.

11.29. Укажите, почему окрашены большинство растворов солей d -элементов.

♦ § 11.8. Химия d -элементов 4—10-й групп Периодической системы Д.И. Менделеева

Переходные металлы 4—7-й групп. Сокращенные электронные конфигурации атомов:

- Ti, Zr, Hf — $(n-1)d^2ns^2$;
- V, Nb, Ta — $(n-1)d^3ns^2$;
- Cr, Mo — $(n-1)d^5ns^1$; W — $5d^46s^2$;
- Mn, Tc, Re — $(n-1)d^5ns^2$.

Все d -металлы 4—7-й групп имеют неспаренные электроны и свободные атомные орбитали на d -подуровнях предвнешнего слоя. Между атомами d -металлов образуются связи с определенной долей ковалентности. Поэтому d -металлы характеризуются высокими температурами плавления (см. рис. 11.3) и температурами кипения, высокими энергиями атомизации (см. рис. 11.11) и механической прочностью. Максимальную температуру плавления имеет вольфрам. Плотность металлов возрастает с увеличением атомного номера как в периоде, так и в группе (табл. 11.5). Физические свойства d -элементов зависят от их чистоты. Чистые металлы ковкие и пластичные. Примеси, как правило, придают хрупкость и повышают твердость металлов.

Первые энергии ионизации (I_1) элементов четвертого и пятого периодов относительно мало отличаются. Элементы шестого периода имеют более высокие значения I_1 (см. табл. 11.5). Наблюдается уменьшение металлического радиуса с увеличением атомного номера элемента в периоде (за исключением марганца) и с уменьшением атомного номера в группе (см. табл. 11.5). В виде простых веществ это — металлы серебристо-белого (Ti, Zr, Hf, Mn), серовато-белого (Cr, Mo, W) и серого (V, Nb, Ta) цвета.

Все элементы этих групп характеризуются относительно невысокой электроотрицательностью (см. рис. 11.12) и более низкими отрицательными, чем стандартный потенциал водородного электрода, электродными потенциалами

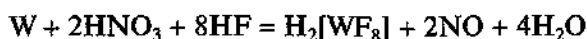
Таблица 11.5. Некоторые свойства *d*-элементов 4—7-й групп Периодической системы Д. И. Менделеева

Элемент	Символ	Плотность металла при 20 °С, г/см ³	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Атомный радиус, нм	Стандартный электродный потенциал* $E^{\circ}_{M^{n+}/M}$, В
Титан	Ti	4,51	657	0,146	-1,63 (+2)
Ванадий	V	6,11	649	0,131	-1,19 (+2)
Хром	Cr	7,29	652	0,125	-0,91 (+2)
Марганец	Mn	7,44	717	0,130	-1,18 (+2)
Цирконий	Zr	6,50	659	0,160	-1,53 (+4)
Ниобий	Nb	8,27	663	0,145	-1,10 (+3)
Молибден	Mo	10,2	684	0,139	-0,2 (+3)
Технеций	Tc	11,49	701	0,136	0,4 (+2)
Гафний	Hf	13,1	722	0,159	-1,7 (+4)
Тантал	Ta	16,6	760	0,146	-1,12 (+5)
Вольфрам	W	19,3	769	0,140	-0,09 (+6)
Рений	Re	21,09	759	0,137	0,3 (+3)

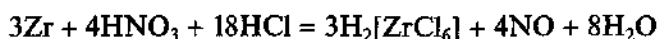
* В скобках указаны степени окисления ионов M^{n+} .

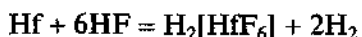
(см. рис. 11.5); исключение составляют рений и технеций. С увеличением атомного номера электродные потенциалы металлов, за исключением марганца, возрастают по периоду.

Поэтому термодинамически возможна коррозия этих металлов с выделением водорода в кислотной среде и с поглощением кислорода. Однако вследствие способности к пассивации *d*-металлы 4—7-й групп (за исключением марганца) устойчивы на воздухе, а большинство из них — и в агрессивных средах. Химическая устойчивость их возрастает в группах при увеличении атомного номера. Так, если хром и марганец растворяются в разбавленных соляной, азотной и серной кислотах, то рений — лишь в азотной кислоте и горячей серной кислоте, а вольфрам — в горячей смеси фтороводородной (плавиковой) и азотной кислот:

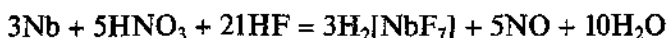


Титан можно растворить в концентрированных соляной, серной и азотной кислотах, цирконий и гафний — лишь в царской водке и горячей плавиковой кислоте:





Ванадий растворим в концентрированной серной кислоте, ниобий и тантал — в плавиковой кислоте в смеси с окислителями:



Как видно, элементы пятого и шестого периодов растворяются в растворах кислот, в которых они образуют анионные комплексы, причем, как правило, в присутствии сильных окислителей. При нагревании химическая активность элементов заметно возрастает. Рассматриваемые металлы проявляют в соединениях переменную степень окисления, причем для элементов четвертого периода более характерны низшие степени окисления (+2 и +4), а для элементов пятого и шестого периодов — высшие степени окисления. Типичными координационными числами в соединениях являются 4, 6, 7 и 8, причем для Ti, V, Cr, Mo и W более характерны 4 и 6, а для других элементов — 7 и 8.

Марганец и его соединения токсичны (ПДК 0,03—0,3 мг/м³). Ядовиты также соединения ванадия, хрома, особенно оксид хрома(VI).

К числу распространенных элементов относятся хром и марганец, мало распространены — вольфрам, молибден, тантал, гафний и особенно рений. Марганец, ванадий и хром в микроколичествах входят в состав растений и животных.

Большинство *d*-металлов 4—7-й групп получают методами металлотермии (с помощью магния, натрия, кальция, алюминия), восстановлением оксидов водородом или кремнием. Тантал также выделяют электролизом расплавов, марганец — электролизом водных растворов.

Многие *d*-элементы 4—7-й групп используют как легирующие добавки для улучшения качества сталей. В состав сталей их обычно вводят в виде ферросплавов (сплавов с железом), например в виде феррохрома, ферромарганца, ферротитана, феррованадия и др. Легирование придает сталям ценные качества: коррозионную стойкость (хром, марганец, титан); твердость и ударную вязкость (цирконий); твердость и пластичность (титан); прочность, ударную вязкость и износостойкость (ванадий); твердость и износостойкость (вольфрам); твердость и ударную вязкость (марганец); жаропрочность и коррозионную стойкость (молибден, ниобий). Марганец используют как раскислитель стали. Все более широкое применение получают эти металлы и их сплавы как конструкционные, инструментальные и другие материалы. Так, титан и его сплавы, характеризующиеся легкостью, коррозионной устойчивостью и жаропрочностью, применяют в авиастроении, космической технике, судостроении, химической промышленности и медицине. В атомных реакторах используют цирконий (конструкционный материал, отражающий нейтроны), гафний (поглотитель нейтронов), ванадий, ниобий и тантал. Благодаря высокой химической стойкости тантал, ниобий, вольфрам и молибден служат конструкционными материалами аппаратов химической промышленности. Вольфрам, молибден и рений как тугоплавкие металлы используют для изготовления катодов электровакуумных приборов и нитей накаливания термодинамических и в плазматронах. Вместе с тем при высоких температурах вольфрам и молибден окисляются кислородом. Причем образующиеся при высокой тем-

температуре оксиды не защищают эти металлы от коррозии, поэтому на воздухе они не жаростойки. Вольфрам служит основой сверхтвердых сплавов. Хромо-вое покрытие придает изделиям декоративный вид, повышает твердость и износостойкость.

При взаимодействии *d*-элементов 4—6-й групп с углеродом, кремнием, бором, азотом при высокой температуре образуются металлоподобные кар-биды, силициды, бориды и нитриды. Многие из них обладают высокой твер-достью (например, W_2B_5 , WC, VC, ZrB_2 , CrB_2 , TiC), жаростойкостью (VB_2 , ZrB_2 , ZrC, MoB_5 , TiB_2 , CrB_2 , TiN_x), высокой химической стойкостью (ZrN , TiN_x и др.) и применяются как абразивы, материалы режущих инструментов, огнеупоры, жаростойкие и химически стойкие покрытия. Сплав, состоящий из 20 % HfC и 80 % TaC, является одним из самых тугоплавких веществ ($t_{пл} = 4\,200^\circ\text{C}$).

В качестве катализатора нашли применение $TiCl_4$ (полимеризация этиле-на), V_2O_5 (получение серной кислоты), а также Cr_2O_3 , MnO_2 . Диоксид титана TiO_2 применяют как белый пигмент, оксид хрома(III) — зеленый, хромат свинца(IV) — желтый и красный пигмент в красках и эмалях. Диоксид мар-ганца MnO_2 и оксиды ванадия широко используют как окислители в хими-ческих источниках тока. Диоксид циркония применяют как огнеупор, как основ-ную часть твердого электролита в топливных элементах.

Переходные металлы 8—10-й групп. Металлы 8—10-й групп подразде-ляют на *семейство железа* (Fe, Co, Ni) и *семейство платиновых металлов* (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Совместно с серебром и золотом последние образуют группу *благородных металлов*. Металлы семейства железа достаточно рас-пространены, в то время как платиновые металлы относятся к редким эле-ментам. Простые вещества — металлы белого цвета с серебристым (Fe, Ru, Rh, Ni, Pt), сероватым (Co, Pd) и голубоватым (Os) оттенком.

Сокращенные электронные конфигурации атомов:

- Fe, Os — $(n-1)d^6ns^2$;
- Ru — $4d^75s^1$;
- Co, Ir — $(n-1)d^7ns^2$;
- Rh — $4d^85s^1$;
- Ni — $3d^84s^2$;
- Pd — $4d^{10}5s^0$;
- Pt — $5d^96s^1$.

На предвнешних *d*-подуровнях атомов элементов находится от 6 до 10 элек-тронов, а на внешних *s*-подуровнях от 0 до 2 электронов. При переходе от чет-вертого к пятому и шестому периодам возрастают радиусы атомов, а от чет-вертого и пятого к шестому периоду — первая энергия ионизации (табл. 11.6). В одной группе возрастает температура плавления с увеличением порядково-го номера (см. рис. 11.10).

Плотность металлов увеличивается с ростом номера периода и мало изме-няется внутри периода (см. табл. 11.6). Элементы семейства платиновых ме-таллов имеют более высокую электроотрицательность, чем элементы семей-ства железа (см. рис. 11.12).

Стандартные электродные потенциалы элементов семейства железа мень-ше, а платиновых металлов больше потенциала стандартного водородного электрода. Потенциалы электродов принимают более высокое положительное

Таблица 11.6. Некоторые свойства d-элементов 8—10-й групп
Периодической системы Д. И. Менделеева

Элемент	Символ	Плотность металла при 20 °С, г/см ³	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Атомный радиус, нм	Стандартный электродный потенциал $E^{\circ}_{M^{2+}/M}$, В
Железо	Fe	7,87	766	0,126	-0,44
Кобальт	Co	8,90	765	0,125	-0,277
Никель	Ni	8,91	743	0,124	-0,250
Рутений	Ru	12,45	710	0,134	+0,45
Родий	Rh	12,41	720	0,135	+0,80
Палладий	Pd	12,02	804	0,137	+0,987
Осмий	Os	22,61	840	0,135	+0,85
Иридий	Ir	22,65	869	0,135	+1,0
Платина	Pt	21,46	867	0,138	+1,2

значение с увеличением атомного номера как в периодах, так и в группах (см. табл. 11.6). Вследствие термодинамической устойчивости и склонности к пассивации платиновые металлы характеризуются высокой химической стойкостью. Они встречаются в природе в свободном состоянии. Родий, рутений и иридий не растворимы в «царской водке», а платина, палладий и осмий растворимы; палладий растворим также в азотной кислоте. Родий, рутений и иридий могут быть растворены в расплавах, содержащих окислители (пероксиды, галогены и др.) и лиганды (ОН⁻, Cl⁻ и др.). Например, их можно растворить хлорированием смеси порошков металла и хлорида натрия при высокой температуре:



В то же время железо, кобальт и никель растворяются в разбавленных кислотах, особенно при нагревании. Железо наименее химически стойко из металлов 8—10-й групп.

Все элементы 8—10-й групп проявляют переменную степень окисления. Наиболее характерными степенями окисления являются +2 (Fe, Ni, Co, Pd, Pt), +3 (Fe, Co, Ir), +4 (Ru, Ir, Pt). Максимальная степень окисления +8 наблюдается у осмия и рутения (см. гл. 2).

Вследствие наличия вакантных атомных орбиталей и малых размеров атомов и ионов металлы 8—10-й групп образуют огромное число комплексов (см. § 3.3), большинство из которых имеет высокую прочность (см. гл. 8). Типичными координационными числами для этих металлов являются 4 и 6. Соответственно комплексы имеют структуру тетраэдра, плоского квадрата или октаэдра.

Железо получают в доменных печах восстановлением углеродом (коксом). При этом выплавляют сплав железа с углеродом (до 4 %), который называют *чугуном*. При дальнейшей переработке чугуна в конвертере (продувкой кислородом) или мартене (взаимодействие с кислородом, оксидами железа) получают *сталь*. Годовое производство стали в мире превышает 500 млн т. Малоуглеродистая сталь, содержащая менее 0,2 % углерода, применяется наиболее широко, в том числе для изготовления корпусов автомобилей, труб, проволоки, болтов, кровли и др. Из среднеуглеродистой стали (0,3—0,6 % углерода) изготавливают более прочные изделия и балки, пружины; из высокоуглеродистых сталей (0,6—1,5 % углерода) — ножи, вилки, инструменты. Ответственные детали и изделия производят из легированных сталей, которые обычно получают в электропечах. Некоторые легирующие компоненты были рассмотрены выше. Кроме того, в качестве легирующих металлов используют никель и некоторые неметаллы, например кремний. Кремнистые стали применяют при изготовлении электрооборудования, моторов, трансформаторов и т. д.

Никель и кобальт получают путем сложной переработки руд. Конечные стадии заключаются в восстановлении оксидов углеродом или водородом и электролитическом рафинировании. Мировое производство никеля около 700 тыс. т в год, кобальта около 30 тыс. т в год.

Никель и кобальт используют как катализаторы некоторых реакций. Радиоактивный кобальт применяют в медицине. Широко используют никелирование для получения защитных декоративных покрытий. На основе никеля создано большое число ценных сплавов: жаропрочных — нимоник (59 % Ni, остальное Cr, Co и др.), инконель (73 % Ni, остальное Cr, Fe и др.), нихром (60 % Ni, остальное Cr, Fe и др.), алюмель (сплав Ni, Al, Mn, Co, Si); химически стойких — монель (65 % Ni, остальное Cu и др.); магнитных — пермаллой (78,5 % Ni, 21,5 % Fe). Сплав никеля (36 %) с железом и другими компонентами (инвар) практически не расширяется при повышении температуры до 100 °С. Гидроксид никеля Ni(OH)₂ входит в состав многих щелочных аккумуляторов.

На базе кобальта разработаны различные сплавы: магнитные (Ni—Co), сверхтвердые — стеллит (Ni—Cr—W—Co), победит, ВК (WC—Co); жаропрочные — виталлий (65 % Co + Cr, Ni и Mo). Соединения кобальта используют как красители (синие, пурпурные, фиолетовые), добавки к гидроксиду никеля, а также в качестве окислителя в аккумуляторах.

Платиновые металлы получают путем разделения самородных смесей металлов, отделения от руд и выделения из шламов, образующихся при производстве никеля, меди и других металлов. Платиновые металлы широко используют в качестве катализаторов различных процессов, а также для изготовления лабораторной посуды, анодов электролизеров. Благодаря высокой твердости и химической стойкости их используют для изготовления контактов и других ответственных деталей электротехнического, электронного и радиотехнического оборудования, медицинских инструментов. Сплавы платины с родием или иридием применяют при изготовлении термопар. Благодаря способности растворять водород сплав палладия с серебром применяют для очистки водорода.

Платину и палладий применяют в ювелирном деле и зубопротезировании. Родий служит покрытием зеркал и рефлекторов.

- ? 11.30. Укажите причину коррозионной устойчивости ниобия и тантала.
- 11.31. Объясните, почему ниобий и тантал не растворимы в азотной и плавиковой кислотах, но растворимы в их смесях.
- 11.32. Почему никель растворим, а платина не растворима в серной кислоте?
- 11.33. Если в составе первичного никеля имеются примеси серебра, платины и цинка, то какие реакции будут протекать при его электрохимическом рафинировании и где окажутся примеси после рафинирования?
- 11.34. Железо можно получить восстановлением его оксидов водородом. Напишите уравнения реакций. Какими преимуществами обладает этот способ по сравнению с традиционным?

§ 11.9. Химия *d*-элементов 11-й и 12-й групп Периодической системы Д. И. Менделеева

Металлы 11-й группы. К *d*-элементам 11-й группы относят медь Cu, серебро Ag и золото Au. Медь достаточно распространена, а серебро и золото — относительно редкие элементы. Это — металлы красного (Cu), белого (Ag) и желтого (Au) цвета.

Сокращенная электронная конфигурация атомов: $(n-1)d^{10}ns^1$.

На внешних *s*-подуровнях атомов элементов этой группы находится по одному электрону, на предвнешних *d*-подуровнях — по 10 электронов, т.е. атомы элементов характеризуются «провалом электрона». Полное завершение *d*-подуровня приводит к снижению температуры плавления (см. рис. 11.10), энтальпии ионизации (см. рис. 11.11), возрастанию энтропии (см. рис. 11.4). Эти металлы, особенно серебро и золото, имеют невысокую твердость и высокую пластичность. Плотности меди и серебра близки, плотность золота значительно выше (табл. 11.7). Вследствие особой электронной конфигурации атомов $(n-1)d^{10}ns^1$ все они характеризуются высокой электрической проводимостью и теплопроводностью. Серебро имеет наиболее высокую электрическую проводимость ($6,3 \cdot 10^7$ См/м) и теплопроводность (423 Вт/(м·К)).

Стандартные электродные потенциалы *d*-элементов 11-й группы (см. рис. 11.5, табл. 11.7) наиболее высокие положительные среди металлов соответствующего периода. В результате эти металлы имеют достаточно высокую химическую стойкость, которая возрастает при увеличении атомного номера

Таблица 11.7. Некоторые свойства *d*-элементов 11-й группы
Периодической системы Д. И. Менделеева

Элемент	Символ	Плотность металла при 20 °С, г/см ³	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Атомный радиус, нм	Стандартный электродный потенциал $E^\circ_{M^{n+}/M}$, В
Медь	Cu	8,96	746	0,128	0,34 (Cu ²⁺)
Серебро	Ag	10,5	731	0,144	0,8 (Ag ⁺)
Золото	Au	19,32	891	0,144	1,5 (Au ³⁺)

элемента от меди к золоту. Серебро и золото в природе встречаются в самородном виде, они не окисляются на воздухе. Медь, взаимодействуя с кислородом во влажном воздухе, покрывается пленкой $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ зеленого цвета. С разбавленными кислотами (HCl и H_2SO_4) эти металлы не реагируют. При комнатной температуре медь взаимодействует с галогенами, серой; медь и серебро — с сероводородом, концентрированной серной кислотой, азотной кислотой. Все металлы 11-й группы растворимы в царской водке и смесях HNO_3 и H_2SO_4 , в присутствии O_2 — в растворе KCN (золото — в присутствии H_2O_2). В отсутствие окислителей эти металлы не растворяются в растворах щелочей. При нагревании возрастает химическая активность металлов 11-й группы. Например, серебро при нагревании реагирует с галогенами, серой и соляной кислотой.

Все они проявляют переменную степень окисления: медь +1 и +2; серебро +1, +2, +3, редко +4; золото +1, +3, +5. Наиболее характерными степенями окисления являются для меди +2, серебра +1, золота +3. Большинство бинарных соединений Cu(I) , Ag(I) и Au(I) мало растворимы в воде; реагируют с лигандами (NH_3 , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , Br^-). Большинство соединений Cu(I) распадаются под действием света. Соединения Cu(II) , особенно $\text{Cu(NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 , достаточно хорошо растворимы. Все *d*-элементы 11-й группы образуют большое число комплексных соединений. Наиболее характерны координационные числа для ионов M^+ — 2, для ионов Cu^{2+} и Au^{3+} — 4 и 6.

Медь получают пирометаллургическим или гидрометаллургическим методом, рафинированием, электролизом либо извлечением ионным обменом или экстракцией. Серебро и золото получают при переработке полиметаллических руд либо из самородков.

Из меди изготавливают кабели, провода, токопроводящие части электрических аппаратов и двигателей, сплавы с цинком (латуни), с оловом (бронза), с никелем (мельхиор), монетные сплавы (с никелем, оловом и цинком), с никелем и цинком (нейзильбер). Из сплавов меди производят теплообменники (латунь), электротехнические приборы (константан, манганин), термопары (копель), химически стойкие аппараты (нейзильбер, мельхиор). Серебро и золото применяют в ювелирном деле, для изготовления контактов, монет, медалей. Серебро также используют для изготовления электровакуумных приборов, припоев, катализаторов, для стерилизации воды. Золото служит материалом зубных протезов, химической аппаратуры. Все эти металлы применяют для получения гальванопокрытий: защитных (медь), декоративных (золото, серебро), специальных (токопроводящих, светоотражающих и др.). Пыль серебра весьма токсична (ПДК 0,01 мг/м³). Из соединений металлов применяют галогениды серебра как светочувствительные материалы (в фотографии используют бромид серебра), оксиды и хлориды серебра и меди — в источниках тока, оксид меди — для окрашивания стекла и эмалей, медный купорос — для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.

Все растворимые соединения меди, серебра и золота ядовиты (!).

Металлы 12-й группы. К *d*-элементам 12-й группы принадлежат цинк Zn , кадмий Cd и ртуть Hg . Цинк относится к числу распространенных, кадмий и ртуть — к числу относительно редких металлов. Атомный радиус возрастает от цинка к ртути (табл. 11.8).

Таблица 11.8. Некоторые свойства *d*-элементов 12-й группы
Периодической системы Д. И. Менделеева

Элемент	Символ	Плотность металла при 20 °С, г/см ³	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Атомный радиус, нм	Стандартный электродный потенциал $E^{\circ}_{M^{2+}/M}$, В
Цинк	Zn	7,1	906	0,139	-0,76
Кадмий	Cd	8,7	867	0,156	-0,40
Ртуть	Hg	13,55	1 001	0,160	+0,85

Простые вещества — это металлы серебристо-белого цвета (цинк — с синеватым оттенком). У *d*-элементов 12-й группы завершается заполнение предвнешнего *d*-подуровня и внешнего *s*-подуровня: $(n-1)d^{10}ns^2$. Поэтому их свойства заметно отличаются от свойств других *d*-элементов в соответствующих периодах: низкие температуры плавления (см. рис. 11.10; ртуть при комнатной температуре — жидкость, $t_{пл} = -38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$) и температуры кипения, низкая энтальпия атомизации (см. рис. 11.11), низкая твердость, высокая энтропия (см. рис. 11.4), меньшая плотность (см. табл. 11.8). Кадмий — ковкий и пластичный, цинк — хрупкий металл.

С увеличением атомного номера заметно возрастает термодинамическая и химическая устойчивость металлов. Стандартный электродный потенциал изменяется от отрицательных значений у цинка до положительных значений у ртути (см. табл. 11.8), также возрастает электроотрицательность (см. рис. 11.12). На воздухе металлы покрыты защитными пленками: оксидными — кадмий и ртуть, гидроксикарбонатной — цинк. Это защищает металлы от коррозии в атмосфере, не содержащей агрессивных газов. Цинк и кадмий реагируют с неорганическими кислотами при комнатной температуре, с галогенами и серой, цинк — также с щелочами, аммиаком и солями аммония. Ртуть взаимодействует с серой и галогенами, растворяется в кислотах-окислителях (HNO_3), горячей концентрированной серной кислоте, царской водке; не растворима в соляной кислоте и в разбавленной серной кислоте. Ртуть образует со многими металлами сплавы, называемые *амальгамами*.

Для этих металлов характерна степень окисления +2, для ртути также +1. Все элементы 12-й группы образуют комплексные ионы, для которых наиболее характерно координационное число 4 (тетраэдр). Наиболее устойчивы цианистые комплексы цинка и кадмия $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ и иодидные комплексы ртути.

Ртуть, кадмий и их соединения очень ядовиты (ПДК ртути $3 \cdot 10^{-4}$ мг/м³, ПДК кадмия $1 \cdot 10^{-3}$ мг/м³).

Металлы получают переработкой руд с последующим электроосаждением на катоде (Zn), осаждением цинковой пылью (Cd) или алюминием (Hg).

Цинк и кадмий применяют для изготовления сплавов (Zn — латуни, нейзильбера; Cd — подшипниковых, типографских, припоев) и для нанесения защитных покрытий стальных изделий, в химических источниках тока. Из кадмия готовят регулирующие стержни атомных реакторов. Ртуть используют

в контрольно-измерительных приборах (термометрах, манометрах, барометрах), высоковакуумных аппаратах, полярографах, выпрямителях, газоразрядных источниках света.

Из соединений наиболее применимы сульфиды: ZnS (пигмент белого цвета, люминофор, люминесцирующее вещество и экран лазерных линз), CdS (пигмент желтого цвета, фоторезистор и люминофор), HgS (пигмент красного цвета). Оксид цинка, селениды и теллуриды кадмия и ртути являются полупроводниковыми материалами.

- ? 11.35. При добавлении гидроксида аммония к раствору CuSO_4 образовался осадок. При дальнейшем добавлении гидроксида аммония осадок растворился. Напишите уравнения протекающих реакций.
- 11.36. Серебро хорошо растворяется в растворе KCN . Объясните причину растворения серебра и напишите уравнение реакции.
- 11.37. Для получения цинковых покрытий используют раствор, содержащий ZnSO_4 , Na_2SO_4 и некоторые добавки. Напишите уравнения катодных реакций. Можно ли проводить цинкование из раствора с pH 7?
- 11.38. В сточных водах присутствуют ионы кадмия и ртути. Какие способы вы бы предложили для очистки вод? Напишите уравнения реакций.

Неметаллы играют исключительно важную роль в жизни человека. Все основные жизненные процессы связаны с кислородом, водородом и другими неметаллами. Кислород и кремний являются самыми распространенными элементами земной коры. Азот, кислород, сера, хлор, фосфор и фтор в огромных масштабах потребляются мировой промышленностью. В данной главе основное внимание уделено общим свойствам элементов-неметаллов в расчете на то, что индивидуальные характеристики неметаллов хорошо известны из школьного курса химии. В главе рассмотрены также некоторые полуметаллы (теллур, мышьяк, германий).

♦ § 12.1. Некоторые общие свойства, распространение и способы получения неметаллов

Физические и химические свойства элементов-неметаллов определяются строением их атомов. Неметаллы расположены (рис. 12.1) в 18-й группе (благородные газы), 17-й группе (галогены), 16-й группе (халькогены), 15-й группе (азот, фосфор и мышьяк), 14-й группе (углерод, кремний и германий), 13-й группе (бор) и 1-й группе (водород) Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Пе- риод	Группа							
	1		13	14	15	16	17	18
1	H ₂							He
2			B _n	C _n	N ₂	O ₂	F ₂	Ne
3				Si _n	P _n	S _n	Cl ₂	Ar
4					As _n	Se _n	Br ₂	Kr
5						Te _n	I _n	Xe
6							At _n	Rn

Рис. 12.1. Агрегатное состояние неметаллов:  — твердое;  — газообразное;  — жидкое

Физические свойства неметаллов. Все простые вещества неметаллы при обычных условиях находятся либо в газообразном состоянии в молекулярной форме или в виде атомов (благородные газы), либо в твердом виде, лишь бром при обычных условиях — жидкость (см. рис. 12.1). Твердые неметаллы образуют либо огромные макромолекулы — кристаллы (углерод, кремний и др.), либо относительно небольшие макромолекулы (B_{12} , S_8 , P_4). Температуры кипения и плавления неметаллов 15—18-й групп возрастают при увеличении атомного номера элемента в группе. В случае кремния и углерода закономерность обратная.

Химические свойства неметаллов. Энергия ионизации увеличивается, а радиус атома уменьшается с ростом порядкового номера элемента в периоде (рис. 12.2). В одной группе наблюдается обратная зависимость этих величин от порядкового номера элемента, что обуславливает усиление окислительной способности элементов в периоде слева направо, а в группе снизу вверх (рис. 12.3). Наиболее сильными окислителями являются фтор и кислород, хлор и бром (см. прил. 6). Преимущественно восстановительные свойства проявляют водород, бор, углерод, кремний, германий, фосфор, мышьяк и теллур. Промежуточные окислительно-восстановительные свойства имеют азот, сера, иод. Кислород и галогены могут образовывать ионные соединения, а бор, углерод, водород, азот и фосфор — преимущественно ковалентные соединения. Благородные газы образуют мало соединений. Для ксенона получены термодинамически устойчивые фториды XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 и неустойчивые оксиды и оксифториды.

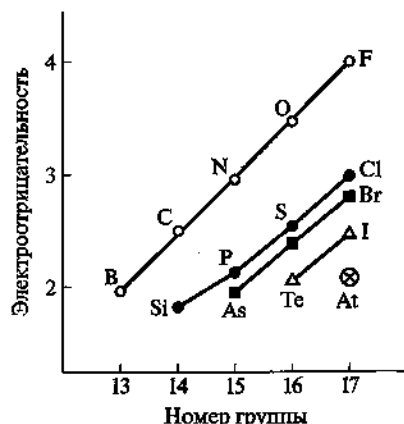
Неметаллы второго периода (кислород и фтор) проявляют меньшее число степеней окисления (–1 и –2 для кислорода), чем их аналоги третьего и четвертого периодов (например, хлор –1, +1, +3, +5, +7; сера –2, +2, +4, +6; см. § 9.1), что объясняется отсутствием d -орбиталей на втором энергетическом уровне.

Имея небольшие размеры и неподеленные пары электронов, атомы неметаллов 14—17-й групп Периодической системы элементов входят в состав лигандов (например, CO , CN^- , NH_3 , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , PO_4^{3-} , CNS^-) комплексных соединений.



Рис. 12.2. Изменение энергии ионизации и радиусов атомов неметаллов по периодам и группам

Рис. 12.3. Изменение электроотрицательности неметаллов по периодам



Распространенность и потребление неметаллов. К числу наиболее распространенных в земной коре неметаллов относятся кислород, кремний, водород, углерод и хлор (табл. 12.1). Именно эти элементы в наибольших масштабах потребляются в промышленном производстве.

Наиболее распространены в гидросфере — кислород, водород и хлор. Из табл. 12.1 видно, что такие относительно мало распростра-

ненные неметаллы, как иод, селен, теллур, мышьяк, бор, сера и фтор находят применение в больших масштабах.

Основные способы получения неметаллов. Кислород, азот и благородные газы являются компонентами воздуха, их получают фракционным раз-

Таблица 12.1. Распространение неметаллов в земной коре и морской воде (по А. П. Виноградову) и их ежегодное мировое потребление в конце XX в.

Элемент	Распространенность, мас. %		Потребление (оценка), т/год
	в литосфере	в Мировом океане	
O	49,4	85,8	$10^7 - 10^8$
Si	27,6	$5 \cdot 10^{-5}$	—
H	1,0	10,7	$10^7 - 10^8$
C	0,15	$2 \cdot 10^{-3}$	$10^9 - 10^{10}$
Cl	0,048	1,93	$10^6 - 10^7$
P	0,09	$5 \cdot 10^{-6}$	$10^7 - 10^8$
S	0,05	0,09	$10^7 - 10^8$
F	0,027	$9 \cdot 10^{-4}$	$10^6 - 10^7$
N	0,02	$1 \cdot 10^{-5}$	$10^7 - 10^8$
B	$5 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$10^5 - 10^6$
As	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$10^4 - 10^5$
Br	$2 \cdot 10^{-4}$	0,0065	$10^5 - 10^6$
Se	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$10^3 - 10^4$
I	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$10^3 - 10^4$
Te	$1 \cdot 10^{-7}$	—	$10^2 - 10^3$

делением сжиженного воздуха. Серу и углерод извлекают из самородных месторождений, углерод получают из природных углеводородов. Водород в основном синтезируют конверсией углеводородов. Методом электролиза водного раствора хлорида натрия получают хлор, электролитическим разложением воды в щелочных или полимерных электролитах — чистые водород и кислород; электролизом расплава — фтор. Восстановлением или окислением соединений производят кремний, бор, фосфор, бром и иод. Селен, мышьяк и германий получают как побочные продукты некоторых производств. Для очистки кремния и германия применяют зонную плавку (см. § 11.3).

- ? 12.1. Из каждой пары приведенных соединений укажите то, которое характеризуется более полярными связями: а) BF_3 и BBrF_3 ; б) CF_4 и CCl_4 ; в) BN и BP ; г) CO_2 и SiO_2 . Дайте объяснения.
- 12.2. Объясните, почему ксенон образует устойчивые соединения со фтором, а аргон — нет.
- 12.3. В результате разложения водой 15,6 г пероксида натрия Na_2O_2 выделился кислород. Рассчитайте, сколько граммов перманганата калия KMnO_4 необходимо подвергнуть термическому разложению для получения такого же объема кислорода.

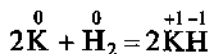
♦ § 12.2. Водорода

Водород — самый распространенный элемент во Вселенной и широко распространенный на Земле. Содержание его в земной коре составляет 3 мол. %.

Водород — самый простой элемент, имеющий электронную конфигурацию $1s^1$. В соответствии с электронным строением он должен находиться в 1-й группе Периодической системы. По некоторым своим свойствам, например по восстановительной способности, он имеет сходство с s -элементами 1-й группы. Водород характеризуется высокой энергией ионизации (см. гл. 1); способен принимать один электрон для завершения первой электронной оболочки. Поэтому его иногда помещают в 17-ю группу Периодической системы. В то же время водород не относится к p -элементам, поэтому его положение как в 17-й группе, так и в 1-й группе условно. Водород имеет три изотопа: протий ^1H , дейтерий ^2D и тритий ^3T , причем тритий — радиоактивный изотоп.

Физические свойства водорода. Водород — бесцветный газ без запаха и вкуса. Он имеет очень малую плотность $8,99 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$ при нормальных условиях, низкую температуру кипения ($-252,6^\circ\text{C}$) и плавления ($-259,1^\circ\text{C}$). Водород мало растворим в воде и органических растворителях. При очень высоких давлениях водород переходит в металлическое состояние.

Химические свойства водорода. Водород может играть роль как восстановителя, так и окислителя. Активность его возрастает с увеличением температуры. Водород взаимодействует с галогенами, кислородом, оксидами многих металлов. Некоторые металлы получают путем восстановления их оксидов водородом (см. гл. 11). Водород может окислять сильные восстановители, такие как щелочные металлы, с образованием ионных гидридов:



Соединения водорода. Водород входит в состав очень большого числа соединений, особенно органических, часть из которых будет рассмотрена в гл. 13, 14. Выделяют несколько типов неорганических соединений водорода (табл. 12.2).

Ковалентные гидриды водород образует с неметаллами и некоторыми металлами (олово, свинец, цинк и др.).

Сродство неметаллов к водороду возрастает в периодах слева направо, а в группах снизу вверх:

Соединение.....	PH_3	H_2S	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль.....	+18,2	-33,0	-270,7	-95,3	-53,5	+1,3

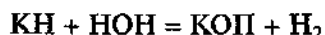
При переходе в периоде слева направо свойства гидридов изменяются от нейтральных (SiH_4) к основным (PH_3) и кислотным (HCl).

Гидриды элементов 13-й группы, например $(\text{AlH}_3)_n$, представляют собой полимерные соединения. В атмосфере водорода под давлением образуются соединения внедрения (нестехиометрические соединения), например $\text{VH}_{0,6}$, LaNi_5H_6 , $\text{ZrH}_{1,9}$. Водород может сорбироваться и десорбироваться из этих соединений



Эти гидриды нашли применение в химических источниках тока (например, никель-металлгидридных, см. гл. 9) и для хранения водорода.

С щелочными, щелочноземельными металлами и магнием водород образует ионные гидриды, например NaH , MgH_2 . Для них характерна высокая восстановительная способность. Они активно взаимодействуют с водой с выделением водорода:



При взаимодействии с влажным воздухом ионные гидриды металлов могут воспламеняться. Их применяют для восстановления оксидов металлов до металлов, для получения металлических порошков и водорода. В комплексных

Таблица 12.2. Основные типы неорганических соединений водорода

Степень окисления водорода	Тип соединений	Примеры
+1	Ковалентные гидриды	H_2O , H_2S , NH_3 , HF
	Кислоты	HNO_3
	Щелочи	KOH
0	Нестехиометрические гидриды	$\text{TiH}_{1,58}$
-1	Ионные гидриды	LiH
	Комплексные гидриды	$\text{Li}[\text{AlH}_4]$

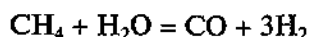
гидридах ионы H^- играют роль лигандов. В качестве примера таких гидридов можно привести алюмогидриды $[\text{AlH}_4]^-$ и борогидриды $[\text{BH}_4]^-$. Борогидриды — достаточно устойчивые соединения, в то время как алюмогидриды легко разлагаются водой с выделением водорода:



Эту реакцию используют для получения водорода. Алюмогидриды также применяют для получения гидридов других элементов, например:



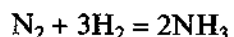
Получение и применение водорода. Водород в основном получают пароводяной конверсией метана:



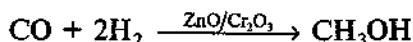
а также частичным окислением метана, газификацией угля, крекингом углеводородов (см. гл. 13, 15).

Чистый водород получают электролитическим разложением воды в растворе NaOH (см. гл. 9) или в электролизерах с ионообменной мембраной.

Основная часть водорода используется для синтеза аммиака



и получения метанола



Кроме того, водород используют для гидрирования в нефтепереработке, при получении маргарина, для получения металлов (W , Mo), в криогенной технике, на электростанциях для охлаждения генераторов электрического тока. В последние годы интерес к водороду возрос в связи с развитием водородной энергетики (см. гл. 15).

- ?** 12.4. Определите стандартный тепловой эффект получения водорода из твердого гидрида натрия с помощью жидкой воды, если стандартная энтальпия образования гидрида при температуре 298 К равна $-57,3$ кДж/моль.
- 12.5. Какой объем водорода при нормальных условиях может быть поглощен одним граммом циркония при образовании гидрида состава $\text{ZrH}_{1,5}$?
- 12.6. Рассчитайте область температур, при которых возможна реакция получения жидкого метанола из водорода и монооксида углерода при стандартных состояниях исходных веществ и продуктов реакции.

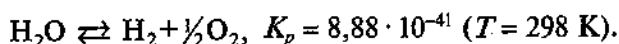
§ 12.3. Химия воды

Вода относится к числу наиболее распространенных в природе веществ. Общее ее количество составляет $1,4 \cdot 10^{18}$ т, она покрывает примерно $4/5$ площади земной поверхности. Вода входит в состав многих минералов, горных пород и почвы. Она играет исключительно важную роль в природе, в организме растений, животных и человека. На долю воды приходится приблизи-

тельно $\frac{1}{3}$ массы тела человека. Многие пищевые продукты (овощи, фрукты, молоко, яйца, мясо) на 65—95 % состоят из воды.

В состав молекул воды могут входить изотопы водорода H, D, T и кислорода ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . В природной воде на долю H_2^{16}O приходится 99,73 мол. %, на долю H_2^{18}O — 0,2 мол. %. Незначительна доля тяжелой воды D_2^{16}O (отношение атомов H : D лежит в пределах 5 500—9 000). В природной воде имеется также небольшое количество T_2^{16}O .

Трудно переоценить роль воды в технике, сельском хозяйстве и медицине, а также в технологических процессах в различных отраслях народного хозяйства. На тепловых и атомных электростанциях, например, вода является основным рабочим веществом — теплоносителем, на гидроэлектростанциях — носителем механической энергии. Исключительная роль воды в природе и технике обусловлена ее свойствами. Вода — термодинамически устойчивое соединение. Стандартная энергия Гиббса образования жидкой воды при температуре 298 К равна $-237,2$ кДж/моль, водяного пара $-228,61$ кДж/моль. Соответственно, константа диссоциации водяного пара на водород и кислород очень мала:



Константа диссоциации молекулы воды приближается к единице лишь при температуре выше 4 000 К.

Диаграмма состояния воды была рассмотрена в § 6.2. Фазовая диаграмма льда весьма сложна. Известно восемь модификаций льда.

Физические свойства воды. Температура плавления воды 0°C ; температура кипения 100°C ; плотность при температуре 20°C — $0,998$ г/см³; температурный коэффициент объемного расширения воды ($t = 20^\circ\text{C}$) $+2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, льда ($t = 0^\circ\text{C}$) $-1,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Свойства воды существенно отличаются от свойств водородных соединений элементов 16-й группы (H_2S , H_2Se , H_2Te). Вода при обычных условиях находится в жидком состоянии, в то время как указанные соединения — газы. Температура кристаллизации и температура испарения воды значительно выше температур кристаллизации и испарения водородных соединений элементов 16-й группы. Максимальную плотность вода имеет при температуре 4°C , что также необычно. В отличие от других соединений плотность воды при кристаллизации не растет, а уменьшается. Вода имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость. Так, при температуре 298 К диэлектрическая проницаемость равна 78,5, в то время как для сероводорода она менее 10. Вода имеет особые химические свойства (см. далее).

Строение воды. Необычные свойства воды в основном обусловлены тремя причинами: 1) полярный характер молекул; 2) наличие неподеленных пар электронов у атомов кислорода; 3) образование водородных связей. Молекула воды (рис. 12.4) может быть представлена в виде равнобедренного треугольника, в вершине которого расположен атом кислорода, а в основании — два протона. Две пары электронов обобществлены между протонами и атомом кислорода, а две пары неподеленных электронов ориентированы по другую сторону атома кислорода. Длина связи O—H составляет 96 пм; угол между связями $104,5^\circ$. Связь O—H имеет полярный характер. Молекула воды также полярная. Вследствие полярности вода хорошо растворяет полярные жидкости и соединения с ионными связями. Наличие неподеленных пар элект-

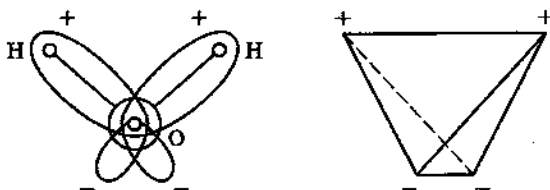


Рис. 12.4. Строение молекулы воды

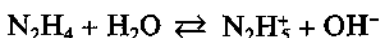
тронов у атома кислорода и смещение обобществленных электронных пар от атомов водорода к атому кислорода обуславливают образование водородных связей между кислородом и водородом (см. § 3.2).

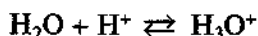
Хотя водородные связи слабее ковалентных и ионных, они значительно прочнее ван-дер-ваальсовых связей и обуславливают ассоциацию молекул воды в жидком состоянии и некоторые аномальные свойства воды, в частности высокие температуры плавления и парообразования, высокую диэлектрическую проницаемость, максимальную плотность при температуре 4°C , а также особую структуру льда. В кристаллах льда молекула воды образует четыре водородные связи с соседними молекулами воды (за счет двух неподеленных электронных пар атома кислорода и двух протонов), что обуславливает возникновение тетраэдрической кристаллической структуры льда.

Расположение молекул в таком кристалле отличается от плотной упаковки молекул, в решетке много свободных мест, поэтому лед имеет относительно невысокую плотность. При высоких давлениях (более 200 МПа) обеспечивается более плотная укладка молекул воды и возникает еще несколько кристаллических модификаций льда. При плавлении происходит частичное разрушение структуры льда и сближение молекул, поэтому плотность воды возрастает. В то же время повышение температуры усиливает движение молекул, которое снижает плотность вещества. При температуре выше 4°C последний эффект начинает превалировать и плотность воды понижается.

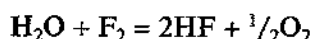
В жидкой воде молекулы ассоциированы, т. е. объединены в более крупные частицы, причем устанавливается равновесие между молекулами воды, связанными в ассоциаты, и свободными молекулами воды. Наличие ассоциатов повышает температуру кристаллизации, температуру испарения воды и диэлектрическую проницаемость. При увеличении температуры растет доля свободных молекул. При испарении воды ассоциаты разрушаются и водяной пар при невысоких давлениях состоит из свободных молекул H_2O . Однако при повышении давления молекулы воды сближаются и образуют водородные связи, происходит ассоциация молекул. По мере повышения давления пар приближается по своему строению к жидкому состоянию. Это вызывает увеличение растворимости в паре соединений с ионными связями.

Химические свойства воды. Вода частично диссоциирует на ионы водорода и гидроксида ($K_d = 2 \cdot 10^{-16}$ при $T = 298\text{ K}$; см. § 8.5). Протон взаимодействует с молекулой H_2O , образуя ион гидроксония H_3O^+ . Вода — амфотерное соединение, т. е. может быть как кислотой

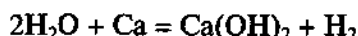




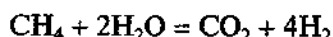
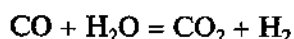
Вода может быть как окислителем, так и восстановителем. Сильные окислители (см. рис. 9.6, область потенциалов 3) окисляют воду с выделением кислорода, например:



Сильные восстановители (см. рис. 9.6, область потенциалов 1) восстанавливают воду с выделением водорода, например:



При повышенной температуре водяной пар взаимодействует с оксидом углерода(II) CO (на катализаторе Fe), метаном CH₄ (на катализаторе Ni или Co):



Вода является лигандом и координируется как катионами $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$, так и анионами $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n-}$ (см. § 8.3, 8.4). Вода взаимодействует с анионами слабых кислот и катионами слабых оснований (см. § 8.6).

Вода катализирует протекание многих реакций. Например, щелочные металлы вступают в реакции при комнатной температуре только в присутствии следов воды.

Молекулы воды полярные, поэтому они хорошо растворяют многие полярные и диссоциирующие на ионы соединения. В воде также хорошо растворимы вещества, образующие с водой водородные связи (SO₂, NH₃, C₂H₅OH и др.). Растворимость в воде малополярных веществ низкая.

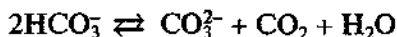
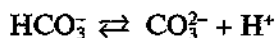
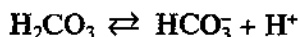
Состав природных вод. Человечество широко использует для своих нужд природную воду. Общие запасы воды на Земле огромны, они составляют примерно 1/800 часть объема нашей планеты. Однако основная часть воды приходится на Мировой океан.

Согласно материалам ЮНЕСКО (1970 г.) запасы воды распределены следующим образом (%): океаны — 97,2; ледники и ледниковые шапки — 2,15; подземные воды — 0,625; пресные озера и реки — $9 \cdot 10^{-3}$; соленые озера и внутренние моря — $8 \cdot 10^{-3}$; атмосфера — 10^{-3} ; реки — 10^{-4} . Запасы пресной воды, доступной для использования, составляют всего 0,15 % объема гидросферы (около 0,2 млн км³).

В природе идет непрерывный круговорот воды. Вода, испаряясь, поступает в атмосферу, а затем выпадает в виде осадков над океаном (65—75 %) и суши (25—35 %). Природная вода находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой. Она реагирует с атмосферой, почвой, растительностью, минералами и различными породами. При этом вода растворяет органические и неорганические соединения. Состав природных вод определяется характером этого взаимодействия.

Все примеси природных вод можно разделить на три группы в зависимости от размера частиц: истинно растворенные, коллоидные и взвешенные (см.

§ 8.7). По химическому составу примеси подразделяют на органические и неорганические. Первые имеют, как правило, очень сложный состав и находятся в коллоидном или истинно растворенном состоянии. Неорганические примеси находятся в основном в виде ионов: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . В воде растворены азот, кислород, углекислый газ и другие газы. В воде содержатся карбонат-ионы. Между угольной кислотой и ее анионами устанавливается равновесие, называемое углекислотным:



При повышении pH равновесие сдвигается в сторону образования карбонат-ионов, которые доминируют при $\text{pH} > 10$. При понижении pH равновесие сдвигается в сторону образования H_2CO_3 , которая превалирует при $\text{pH} < 6$. Вода, в которой угольная кислота, гидрокарбонат- и карбонат-ионы находятся в равновесии, называется стабильной. При сдвиге равновесия в сторону образования угольной кислоты вода становится агрессивной, при этом повышается ее коррозионная активность. При сдвиге равновесия в сторону образования карбонат-ионов из воды выпадает малорастворимый карбонат кальция.

Состав природных вод характеризуют некоторыми технологическими показателями, в том числе жесткостью, реакцией среды, щелочностью, солесодержанием, окисляемостью.

Жесткость (ммоль-экв/л) воды отражает содержание в ней ионов кальция и магния:

$$\text{Ж} = 0,5([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]).$$

Различают карбонатную и некарбонатную жесткость. *Карбонатной* называют жесткость, обусловленную гидрокарбонатами кальция и магния. *Некарбонатная жесткость* — это разность между общей и карбонатной жесткостью.

Щелочность воды выражают суммой концентраций ионов гидроксида и анионов слабых кислот HCO_3^- , CO_3^{2-} и др.

Воду характеризуют **солесодержанием**, которое равно общей концентрации солей. Состав природных вод зависит от их вида и расположения водоема или источника воды. Воды рек имеют обычно невысокое солесодержание: 0,5—0,6 г/л. Более высоким солесодержанием обладают подземные воды. Содержание солей в водах океанов и открытых морей примерно одинаково и составляет 35 г/л, причем основными ионами являются Na^+ и Cl^- . Солесодержание внутренних морей ниже, чем океанов. Например, солесодержание Каспийского моря 3—13 г/л, Черного моря 17—18 г/л.

Окисляемость отражает содержание примесей, способных взаимодействовать с окислителями.

Биохимическая потребность в кислороде (БПК) определяет расход кислорода на разложение органических веществ путем окисления бактериями. Определяется по изменению концентрации кислорода в воде до и после ее выдерживания в темноте в течение 5 сут при температуре 20 °С (БПК₅).

По БПК судят о степени загрязнения воды. Вода при БПК < 30 мг/л считается практически чистой; при БПК 30—80 мг/л — слабо загрязненной; при БПК > 80 мг/л — сильно загрязненной.

Использование воды. Пресные природные воды применяют в сельском хозяйстве (около 82 %), в основном для ирригации, в быту (около 10 %), в промышленности (около 8 %) — для охлаждения, а также как энергоноситель, транспортное средство, растворитель.

Содержащиеся в воде примеси могут быть вредными для объекта водоснабжения, поэтому нормируются. Например, в водопроводной воде нормируют БПК, содержание бактерий, ионов жесткости и других ионов (табл. 12.3).

Соли жесткости и другие малорастворимые примеси технических вод осаждаются на стенках котлов и других аппаратов, снижая эффективность этих устройств. Хлорид натрия и некоторые другие примеси в котлах переходят в пар и затем, осаждаясь на лопатках турбин, изменяют их профиль и, соответственно, снижают КПД электростанций. Растворенные в воде кислород, диоксид углерода, ионы железа и нитрит-ионы вызывают коррозию металлов. Поэтому природные воды перед использованием очищают от значительной части примесей.

Основные химические и физико-химические способы водоподготовки. Выбор метода удаления примесей из воды определяется характером и свойствами примесей. Так, взвешенные примеси проще всего вывести из воды фильтрованием, коллоидные примеси — коагуляцией (см. § 8.7). Если ионные примеси могут образовать малорастворимое соединение, то их можно перевести в это соединение. Примеси-окислители можно устранить восстановлением, а примеси-восстановители — окислением. Для удаления примесей широко используют адсорбцию, причем незаряженные примеси адсорбируют на активированном угле или других адсорбентах, а ионы — на ионообменных веществах. Заряженные примеси можно также удалить электрохимическими методами. Таким образом, знание состава и свойств примесей позволяет выбрать способ очистки воды.

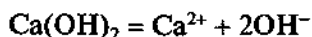
Для малорастворимых солей при постоянной температуре соблюдается постоянство произведений активностей ионов (ПР; см. § 8.6).

Концентрацию иона, входящего в малорастворимое соединение, можно уменьшить увеличением концентрации иона противоположного знака, входящего в то же соединение. Например, концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} мож-

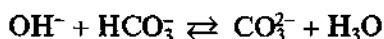
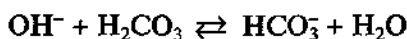
Таблица 12.3. Максимально допустимая концентрация (c_{max}) ионов в питьевой воде

Ион	c_{max} , мг/л	Ион	c_{max} , мг/л	Ион	c_{max} , мг/л
Be^{2+}	$2 \cdot 10^{-4}$	Mo^{2+}	0,25	PO_4^{3-}	3,5
Se^{6+}	$1 \cdot 10^{-3}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0,25	Zn^{2+}	5,0
Pb^{2+}	0,03	Al^{3+}	0,5	NO_3^-	45
$\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	0,05	F^-	0,7—1,5	Cl^-	350
Mn^{2+}	0,1	Cu^{2+}	1,0	SO_4^{2-}	500

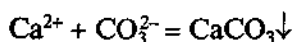
но понизить увеличением концентрации ионов CO_3^{2-} и OH^- соответственно. Метод осаждения малорастворимых соединений используют для очистки воды, например для ее умягчения (снижения жесткости). Для уменьшения карбонатной жесткости применяют метод *известкования*, при котором в обрабатываемую воду вводят известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результате электролитической диссоциации извести



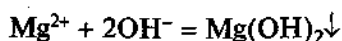
возрастает рН воды, что приводит к смещению уголекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов:



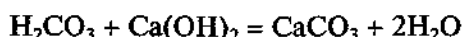
В результате этого достигается произведение растворимости карбоната кальция и последний выпадает в осадок:



Кроме того, при увеличении концентрации гидроксид-ионов достигается произведение растворимости гидроксида магния, последний выделяется в осадок:

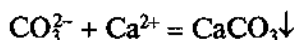
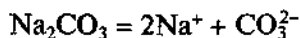


Уравнения реакций, протекающих при введении извести, можно записать в молекулярной форме

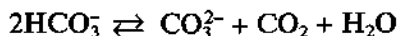


Как видно, при введении извести снижается концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (умягчение), HCO_3^- (снижение щелочности) и H_2CO_3 .

Метод известкования непригоден для снижения некарбонатной жесткости. Для того чтобы снизить некарбонатную жесткость, необходимо ввести хорошо растворимую соль, содержащую карбонат-ионы. Обычно для этого используют соду Na_2CO_3 , которая, диссоциируя, дает ионы CO_3^{2-} :



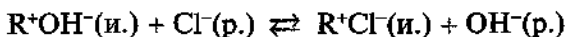
Уголекислотное равновесие может быть смещено вправо и при нагревании:



В результате этого увеличивается концентрация карбонат-ионов и достигается произведение растворимости карбоната кальция, который выделяется в осадок.

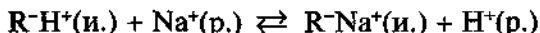
Для очистки природных вод от примесей широко применяют методы катионирования, анионирования, химического обессоливания (см. § 8.6).

Удаление катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ и др.) проводят на катионитах, анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и др.) — на анионитах. Например, ионы жесткости удаляют с помощью Na^+ -катионитов (см. § 8.6). Анионы можно удалить с помощью OH^- -анионитов:

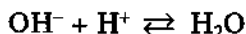


Здесь символом (и.) обозначено состояние ионита, (р.) — раствора.

Если провести OH^- -анионирование для удаления анионов из раствора и H^+ -катионирование для удаления катионов из раствора:



то в раствор перейдут ионы H^+ и OH^- , которые нейтрализуются, образуя воду:



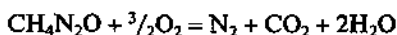
Таким образом, в результате ионообменных реакций удаляют катионы и анионы, т.е. соли, из раствора, или, другими словами, проводят *химическое обессоливание*. Для удаления солей из морской воды применяют также метод электродиализа, который проводят в многокамерном электролизере. Каждая камера имеет на одной стороне мембрану, проницаемую только для катионов, а другой стороне — мембрану, проницаемую только для анионов. В результате электродиализа морская вода в одних камерах обогащается солями (получается рассол), в других камерах обедняется солями (происходит очистка воды).

Обеззараживание. Для уничтожения болезнетворных бактерий, вирусов и микроорганизмов, вызывающих биологическое обрастание трубопроводов и оборудования, воду подвергают обработке окислителями. Наиболее распространено хлорирование воды жидким или газообразным хлором, гипохлоритами NaClO или $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Бактерицидное действие хлора в основном вызвано хлорноватистой кислотой, образующейся при взаимодействии хлора с водой:



При взаимодействии хлора с органическими веществами возможно появление небольшого количества токсичных веществ, например CHCl_3 , поэтому все больший интерес вызывает обработка воды озоном O_3 (озонирование).

- ?** 12.7. Почему разрывается стеклянный сосуд при замерзании содержащейся в нем воды? Ответ поясните с учетом строения воды.
- 12.8. Почему не происходит полное замерзание воды в прудах, озерах и реках?
- 12.9. В какой роли (окислителя, восстановителя, кислоты или лиганда) выступает вода при взаимодействии со следующими веществами и ионами: HBr , NH_3 , Mg^{2+} , Mg , Cl^- ?
- 12.10. Рассчитайте карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды, содержащей (мг/л): Ca^{2+} — 80, Mg^{2+} — 48, HCO_3^- — 122, Cl^- — 71.
- 12.11. Мочевина является одним из продуктов метаболизма в организмах, откуда попадает в воду. Мочевина также служит удобрением. Рассчитайте БПК воды в водоеме объемом $1\,000\text{ м}^3$ при попадании в него $0,1\text{ кг}$ мочевины, принимая, что ее разложение бактериями идет по реакции



- 12.12. Для удаления кислорода из воды используют способ обработки сульфитом натрия и гидразином N_2H_4 . Рассчитайте количество вещества гидразина, которое необходимо ввести в 1 л обрабатываемой воды, содержащей 48 мг/л кислорода, если в воду предварительно ввели 189 мг Na_2SO_3 .
- 12.13. Рассчитайте изменение жесткости воды в результате Na^+ -катионирования, если концентрация ионов Na^+ в воде увеличилась на 46 мг/л.
- 12.14. Рассчитайте изменение солесодержания воды, в которой были растворены соли $CaCl_2$ 1 ммоль/л и $NaCl$ 1 ммоль/л, после H^+ -катионирования и OH^- -анионирования, если при этом образовалось 3 ммоль/л воды.

§ 12.4. Бор. Элементы 14-й группы Периодической системы Д.И.Менделеева

Бор. В природе бор в основном находится в составе боратов, например буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Как простое вещество бор может существовать в аморфной и кристаллической формах. Известно несколько аллотропных модификаций бора, наиболее устойчивая из которых β -ромбическая. Некоторые ее свойства приведены в табл. 11.3. Кристаллический бор имеет высокую твердость. Он — полупроводник. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атома бора — $2s^2 2p^1$, при гибридизации — sp^2 , поэтому бор образует соединения с тремя σ -связями, например BF_3 . У бора в таких соединениях остается свободная орбиталь, поэтому он может выступать акцептором неподеленных электронных пар. Бор может образовать четвертую ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму, например при образовании комплексного иона BH_4^- .

Кристаллический бор химически довольно инертен. При стандартных условиях он взаимодействует лишь со фтором, при нагревании — с азотной кислотой, щелочами и многими элементами: кислородом, галогенами, металлами и др. С кислородом бор образует оксид B_2O_3 , который при взаимодействии с водой дает борную кислоту H_3BO_3 . Известны соединения бора со всеми галогенами состава BX_3 . Соединения бора с водородом — бораны — химически очень активны. Они воспламеняются на воздухе, разлагаются водой, спиртами и щелочами. Бораны очень токсичны. Бор входит в состав жаропрочных и коррозионно-стойких сплавов, нейтронопоглощающих материалов. Широкое применение нашли его соединения с углеродом, азотом и металлами: карбиды и нитриды (абразивы, полупроводники), бориды (компоненты износостойких, инструментальных, жаропрочных и нейтронопоглощающих материалов). Используют и другие соединения бора: оксид B_2O_3 (компонент стекла и керамики), борогидриды (восстановители, источники водорода), борные кислоты (дезинфицирующие и консервирующие средства, компоненты флюсов, эмалей, моющих и огнезащитных материалов).

Общие свойства неметаллов 14-й группы. В 14-ю группу входят: неметалл углерод C, полуметаллы кремний Si и германий Ge, а также металлы олово Sn и свинец Pb. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов — $ns^2 np^2$. С увеличением атомного номера возрастает атомный радиус, уменьшается энергия ионизации и усиливается металлический характер элементов (табл. 12.4). Кремний и германий проявляют полупровод-

Таблица 12.4. Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов 14-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева

Свойство	C(графит)	Si	Ge
Заряд ядра (атомный номер)	6	14	32
Атомный радиус, нм	0,077	0,117	0,122
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1086	787	762
Электроотрицательность	2,5	1,8	1,8
Плотность, г/см ³	2,1—2,5	2,42	5,32
Температура плавления, °С	3750	1412	936
Температура кипения, °С	—	3250	3123

никовые свойства (см. § 4.5). Германий внешне похож на металл (серебристо-белое вещество с желтоватым оттенком).

Элементы 14-й группы находятся в середине Периодической таблицы Д. И. Менделеева и имеют особые электронные конфигурации. На внешних электронных оболочках их атомов нет неподеленных пар *p*-электронов. При сближении атомов этих элементов и образовании химических связей происходит *sp*³-, *sp*²- или *sp*-гибридизация. Широко распространены простые вещества. Углерод и кремний образуют очень большое число полиядерных соединений (органических соединений, силикатов и др.).

Углерод. Известно огромное число органических соединений углерода (см. гл. 13, 14). В данной главе будут рассмотрены неорганические соединения углерода.

Углерод может существовать в виде следующих аллотропных модификаций: алмаз, графит, графен, карбин и фуллерит, состоящий из молекул фуллерена, отвечающих трем типам гибридизации. Кроме того, углерод может находиться в аморфном состоянии (сажа). При *sp*³-гибридизации атомных орбиталей образуется тетраэдрическая структура алмаза (см. рис. 4.7). Алмаз характеризуется высокой твердостью, химической инертностью и широко используется как абразивный материал. При специальной огранке прозрачных алмазов получают бриллианты.

При *sp*²-гибридизации образуется плоская структура, причем оставшиеся негибридизованные *p*-электроны ответственны за электронную проводимость структуры. Между слоями (плоскостями) возникает ван-дер-ваальсово взаимодействие. Такую слоистую структуру имеет вторая модификация углерода — графит (см. рис. 4.9). Графит характеризуется мягкостью, поэтому используется как твердая смазка. Благодаря электрической проводимости графит нашел применение в качестве материала электродов различных электрохимических и электротехнических устройств (см. гл. 9). Его используют как футеровочный материал в ряде аппаратов и как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. При *sp*²-гибридизации может возникнуть двумерная однослойная структура — графен (см. § 4.7).

В 1985 г. появилось сообщение о синтезе сферической структуры — фуллерена C_{60} , состоящего из 60 атомов углерода. Позднее были синтезированы C_{70} , C_{84} и другие фуллерены. Они представляют собой замкнутые структуры с sp^2 -гибридизацией атомов углерода. Негибридизованные p -электроны делокализованы, как и в ароматических соединениях. Форма фуллерена C_{60} напоминает форму футбольного мяча, а фуллерена C_{70} — форму дыни.

Кристаллы фуллеренов (фуллериты) можно отнести к молекулярному типу (см. § 4.4), в них молекулы фуллеренов находятся в узлах кристаллической решетки. Фуллерен C_{60} возгоняется при температуре 800°C . В последние годы удалось ввести во внутреннюю сферу фуллерена ионы некоторых металлов.

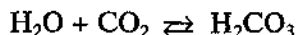
При sp -гибридизации образуется карбин, открытый в 1963 г. (см. § 4.4) и позднее обнаруженный в природе. Это — порошок, плотность которого ниже, чем графита. Он химически активнее графита. Существуют разновидности связей в карбине:



При высоких температурах углерод взаимодействует с кислородом, азотом, галогенами и многими металлами. С кислородом углерод образует два оксида: CO и CO_2 . В молекуле монооксида углерода CO имеется тройная химическая связь $C\equiv O$ (см. § 2.2), поэтому данное вещество характеризуется низкой температурой плавления, малой растворимостью в воде. Монооксид углерода — восстановитель, причем активность его проявляется при повышении температуры. Благодаря наличию неподеленных пар электронов у атомов углерода и кислорода монооксид углерода является лигандом и образует прочные комплексы с d -элементами (см. § 3.3).

Диоксид углерода — линейная неполярная молекула $O=C=O$. Это — бесцветный газ, не имеющий запаха; характеризуется малой растворимостью в воде (0,034 %). При понижении температуры кристаллизуется в виде молекулярных кристаллов (сухой лед), которые сублимируются при температуре -78°C . Твердый диоксид углерода используют как хладагент. В последние годы происходит накопление оксида CO_2 в атмосфере (см. § 15.2).

При взаимодействии диоксида углерода с водой образуется слабая угольная кислота



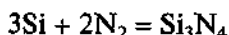
Угольная кислота образует соли — карбонаты и гидрокарбонаты, широко распространенные в природе. В природной воде растворены гидрокарбонаты кальция $Ca(HCO_3)_2$, магния $Mg(HCO_3)_2$ (см. § 12.3) и натрия $NaHCO_3$. В твердом виде в природе существуют известняк, мел и мрамор, состоящие в основном из карбоната кальция $CaCO_3$.

Из других соединений углерода следует отметить галогениды, например тетрахлорметан CCl_4 , дисульфид углерода CS_2 , оксо- и сульфогалогениды, например $COCl_2$ и $CSCl_2$. Так, тетрахлорметан CCl_4 широко применяют в качестве негорючего растворителя органических веществ, а также в качестве жидкости для огнетушителей. Дисульфид углерода CS_2 — один из лучших растворителей фосфора, серы, иода и органических веществ. Фосген $COCl_2$ широко используют в органическом синтезе; это — весьма ядовитый газ.

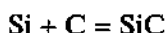
В соединениях с водородом углерод проявляет степень окисления -4 . Простейший углеводород — метан CH_4 (см. гл. 13).

Кремний. В отличие от углерода кремний встречается только в виде одной устойчивой модификации, так как для кремния характерна лишь полная sp^3 -гибридизация электронных орбиталей. Алмазоподобная модификация кремния тугоплавкая (см. табл. 12.4), имеет высокую твердость и напоминает по внешнему виду темно-серый металл. При комнатной температуре кремний является полупроводником (см. § 4.5). На внешнем электронном слое атома кремния есть вакантные $3d$ -орбитали ($3s^2 3p^2 3d^0$), что отличает строение внешнего слоя атома кремния от атома углерода ($2s^2 2p^2$). Вакантные $3d$ -орбитали могут участвовать в образовании связей, что сказывается на свойствах образуемых простых веществ: алмазная модификация углерода — изолятор, а алмазоподобная модификация кремния — полупроводник.

Кремний при комнатной температуре химически инертен. Хлором он окисляется лишь при температуре 400°C , кислородом — при 600°C . При температуре 1000°C идет реакция



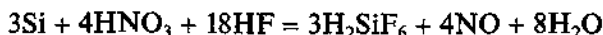
при 2000°C



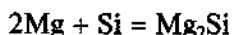
Кремний растворяется в щелочах



и в смеси плавиковой и азотной кислот

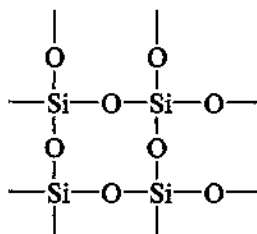


В приведенных реакциях кремний проявляет восстановительные свойства и его степень окисления в продуктах реакции равна +4. При взаимодействии с металлами кремний является окислителем:



Кремний широко применяют в полупроводниковой технике и металлургии (в виде сплава с железом — ферросилиция) для раскисления сталей и повышения их коррозионной стойкости.

Диоксид кремния SiO_2 (кремнезем) имеет несколько модификаций, из которых наиболее распространен кварц. Кристалл кварца представляет собой гигантскую полимерную молекулу, состоящую из отдельных тетраэдров, в которых каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода участвует в мостиковой трехцентровой связи, являясь общим угловым атомом для двух тетраэдров. Схематически на плоскости строение $[\text{SiO}_2]_n$ можно представить так:



Наряду с обычными σ -связями между атомами кремния и кислорода возникают нелокализованные π -связи по донорно-акцепторному механизму за счет свободных $3d$ -орбиталей атомов кремния и неподеленных $2p$ -электронных пар атомов кислорода. Подобная структура полимерного диоксида SiO_2 обуславливает ряд свойств кварца, резко отличающих его от диоксида углерода CO_2 . Кварц обладает большой твердостью, высокой температурой плавления (1728°C) и кипения (2950°C), а также химической стойкостью по отношению ко многим реагентам.

Кремнезем легко переходит в стеклообразное состояние. В отличие от кварца в кварцевом стекле тетраэдрические структурные единицы расположены неупорядоченно. Кварцевое стекло химически и термически весьма стойко. Кварцевое стекло находит широкое применение в химических лабораториях, в качестве оборудования при производстве агрессивных веществ и т. д. В последнее время кварцевое стекло высокой степени чистоты используют в волоконной оптике. С помощью оптических кварцевых волокон передают телевизионные программы, компьютерную информацию, телефонные переговоры.

Силикаты. Полимерное строение характерно также для кремниевой кислоты и ее солей — силикатов. Химическая формула кремниевой кислоты H_2SiO_3 условна, так как в зависимости от концентрации и pH раствора в молекулу кислоты входит переменное число молекул SiO_2 и H_2O . Поэтому состав кремниевой кислоты правильнее выражать формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Разный состав имеют и ее соли — силикаты. Силикаты составляют около 75 % массы земной коры. Простейшей структурной единицей всех силикатов является силикат-анион SiO_4^{4-} , представляющий собой тетраэдр, в котором четыре атома кислорода образуют связи с атомом кремния. Изолированные тетраэдры SiO_4^{4-} обнаружены в некоторых минералах, например в алмандине $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$.

В некоторых силикатах одни металлы могут быть замещены на другие. Например, при замещении части атомов алюминия в берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ на хром желтая окраска изменяется на травянисто-зеленую (изумруд). Замена части атомов бериллия на ионы Fe^{2+} приводит к изменению окраски на зеленовато-голубую (аквамарин). Многие горные породы содержат цепочечные силикаты, например пироксены и асбесты. Плоские макроанионы, соединенные вершинами, составляют основу слоистых минералов, например талька, слюды, каолина. Сложные каркасные структуры характерны для полевых шпатов и цеолитов.

Многочисленный класс силикатов составляют алюмосиликаты, которые наряду с атомами кремния содержат атомы алюминия. Примерами таких силикатов могут быть полевой шпат $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, глины, цеолиты.

Стекло. При сплавлении силикатов и других соединений получают стекло. Натриевое (оконное) и бутылочное стекло получают при сплавлении песка, соды и мела при температуре $1000 - 1500^\circ\text{C}$. Состав стекла может быть выражен приблизительной формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Для придания тех или иных свойств в состав стекла вводят добавки: свинца (8 % и более оксида PbO) — для повышения показателя преломления, таким образом получают хрусталь; кобальта — для придания стеклу розовой окраски; железа — коричневой или зеленой окраски. Прочность стекла может быть повышена при пе-

реводе его в кристаллическую форму (ситаллы), что достигается управляемой кристаллизацией.

Из стекла готовят стекловолокно и стеклоткань, используемые для теплоизоляции. Водный раствор силиката натрия Na_2SiO_3 получил название жидкого стекла. Он используется как клей. При нагревании жидкое стекло превращается в силикагель, представляющий собой пористую структуру с очень развитой поверхностью. Силикагель служит адсорбентом, осушителем, основой для катализаторов.

Керамика. С древних времен человечество использует керамику: фарфор, черепицу, кирпич. Керамику получают формированием влажной массы силикатов: из каолина $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, кварца и полевого шпата с последующим спеканием при высокой температуре. При спекании происходит удаление воды, а поры заполняются расплавленной массой силикатов. Высококачественную керамику (фарфор) готовят из очень чистых и высокодисперсных компонентов путем спекания при температуре 1 400—1 500 °С. Строительную керамику (черепицу и кирпич) получают обжигом влажной смеси песка и глины при температуре 900—950 °С.

В последние годы все более широкое применение в электронике, электротехнике, ядерной энергетике, химии, машиностроении находят специальные виды керамики, изготовленные из оксидов алюминия, циркония, титана, железа, редкоземельных элементов, а также карбидов, нитридов, боридов. Керамическим методом также получают некоторые высокотемпературные сверхпроводники (см. § 4.6) и керметы (см. гл. 11).

Цемент. В строительстве в огромных количествах потребляют цементы, чаще всего силикатные (портландцементы). Это — тонкоизмельченная смесь безводных силикатов кальция, алюминатов и других компонентов. Цемент получают обжигом при температуре 1 400—1 600 °С тонкоизмельченной смеси оксида SiO_2 , глины и известняка во вращающихся печах. Получающийся продукт (клинкер) измельчают в порошок, который состоит из силикатов кальция, алюмосиликатов ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) и ферратов ($\text{Ca}(\text{FeO}_2)_2$).

В строительстве цемент смешивают с песком, гравием и водой. Вода взаимодействует с безводными соединениями цемента. Протекают процессы гидролиза и гидратации, например:



Постепенно происходит кристаллизация и затвердевание бетона и увеличение его прочности. При армировании бетона стальным каркасом получают железобетон.

Кроме силикатного применяют другие виды цемента: глиноземистые (алюминатные), кислотостойкие и др. Наряду с цементом вяжущими материалами являются известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гипс ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

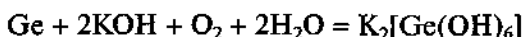
К полимерным соединениям кремния также относятся силиконы, скелет которых составляют чередующиеся и связанные друг с другом кремний и кислород (см. гл. 14).

Германий. По своим свойствам германий относительно мало отличается от кремния (см. табл. 12.4). Простое вещество кристаллизуется в тетраэдрической алмазоподобной структуре с некоторой делокализацией электронов в кристалле. Это — полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,78 эВ. При

нормальных условиях германий менее химически активен, чем кремний: не взаимодействует с щелочами и разбавленными кислотами. Азотная кислота окисляет его в германиевую кислоту



В присутствии окислителей германий растворяется в щелочах:



Германий достаточно распространен в земной коре ($2 \cdot 10^{-4}$ мол. %), однако он рассеян и сопутствует многим рудам, содержится в битуминозном угле. Получают его восстановлением оксида GeO_2 водородом или углеродом и очищают зонной плавкой. Основное применение германий нашел в полупроводниковой технике.

Таким образом, электронная структура неметаллов 14-й группы определяет их особые свойства и огромное число соединений, включая органические соединения и силикаты. При комнатной температуре простые вещества достаточно инертны. При повышении температуры реагируют как с неметаллами, так и с металлами; могут быть как окислителями, так и восстановителями.

- ? 12.15. Напишите уравнения реакций, в которых оксид углерода(II) выступает как: а) восстановитель; б) окислитель; в) лиганд.
- 12.16. Напишите уравнения равновесия при взаимодействии оксида углерода(IV) с водой. Укажите способы смещения равновесия влево или вправо.
- 12.17. Приведите уравнения реакций, в которых кремний выступает как: а) восстановитель; б) окислитель.
- 12.18. При взаимодействии силицида магния с водой образуется гидрид кремния(IV). Напишите уравнение реакции.

♦ § 12.5. Элементы 15-й группы Периодической системы Д.И.Менделеева

Общие свойства элементов 15-й группы. В 15-ю группу входят азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов — ns^2np^3 . С увеличением атомного номера в группе возрастает радиус атома, уменьшаются энергия ионизации и электроотрицательность, усиливается металлический характер элемента (табл. 12.5). Азот и фосфор — типичные неметаллы; висмут — металл; мышьяк и сурьма проявляют как неметаллические, так и металлические свойства. Как следует из данных табл. 12.5, энергия одинарной связи N—N меньше $\frac{1}{3}$ энергии тройной связи $\text{N}\equiv\text{N}$; для других элементов соотношение энергий имеет обратный характер. Поэтому азот при нормальных условиях находится в виде устойчивых двухатомных молекул с тройными связями. Остальные элементы образуют структуры с одинарными связями между атомами. С увеличением атомного номера закономерно возрастает плотность простых веществ, повышаются температуры плавления и кипения (за исключением сурьмы).

Таблица 12.5. Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов 15-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Заряд ядра (атомный номер)	7	15	33	51	83
Атомный радиус, нм	0,070	0,110	0,128	0,136	0,146
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1 402	1 012	947	834	703
Энергия одинарной связи* $\text{Э} - \text{Э}$, кДж/моль	163	200	150	120	—
Энергия тройной связи $\text{Э} \equiv \text{Э}$, кДж/моль	941	480	380	295	195
Плотность, г/см ³	0,81	1,82**	5,7	6,7	9,8
Температура плавления, °C	-210	44**	Возгоняется при 610 °C	630	271
Температура кипения, °C	-196	280**	—	1 630	1 551

* Примерное значение.

** Для белого фосфора.

Мышьяк и сурьму применяют в виде добавок к свинцу для увеличения твердости, например в типографских сплавах, токопроводах свинцовых аккумуляторов. Мышьяк и сурьма токсичны (ПДК 0,5 мг/м³). Очень токсичны их соединения, например арсин AsH_3 и стибин SbH_3 . При растворении в кислотах некоторых металлов, имеющих примесь мышьяка, выделяется водород, содержащий арсин, поэтому такой газ токсичен.

Азот. Это — газ без цвета и запаха. Азот — основной компонент атмосферы. Масса азота в атмосфере оценивается в более чем 10^{15} т. Азот получают (примерно $5 \cdot 10^7$ т/год) фракционной перегонкой жидкого воздуха.

В связи с высокой прочностью тройной связи $\text{N} \equiv \text{N}$ (см. § 2.5) азот N_2 имеет низкую реакционную способность. Азот образует в соединениях в основном ковалентные связи по обменному и донорно-акцепторному механизмам. При взаимодействии с литием образуется нитрид-ион N^{3-} в соединении Li_3N .

Азот входит в состав белков растений и животных. Синтез белка идет с использованием нитратов и аммонийных соединений почвы, которые образуются из атмосферного азота. Образование азотсодержащих соединений из азота атмосферы называют *связыванием азота*. В природе связывание азота может осуществляться двумя путями: 1) образование оксидов азота при разряде молний; 2) превращение азота в аммиак, затем в нитраты под действием бактерий почвы и корней некоторых растений (клевера, бобовых и др.). После гибели растений и животных азот белков снова превращается в аммонийные соединения. Так возникает кругооборот азота (рис. 12.5) в природе.

М. Вольпиным, В. Шуром и А. Шиловым была открыта реакция связывания азота в лаборатории при обычных условиях в апротонной и водной

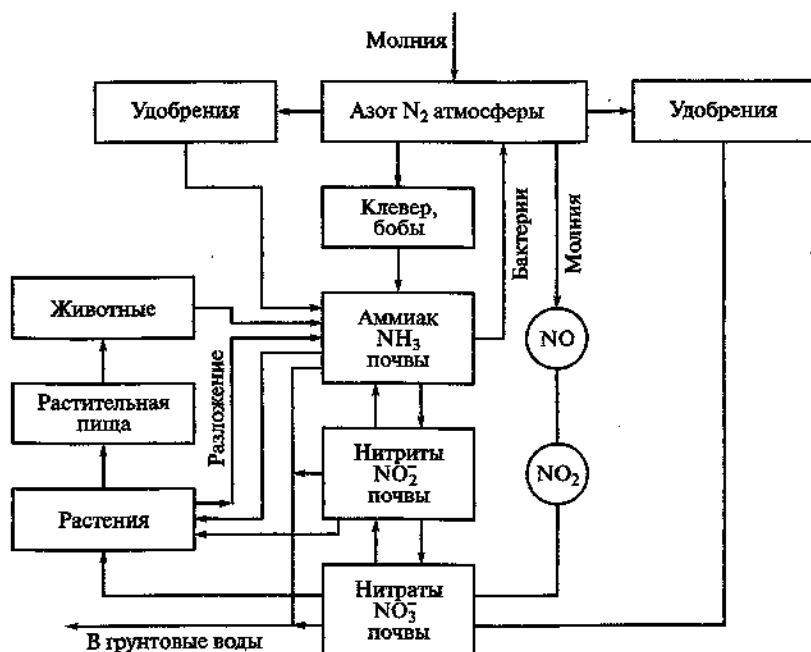
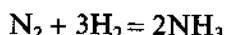


Рис. 12.5. Кругооборот азота в природе

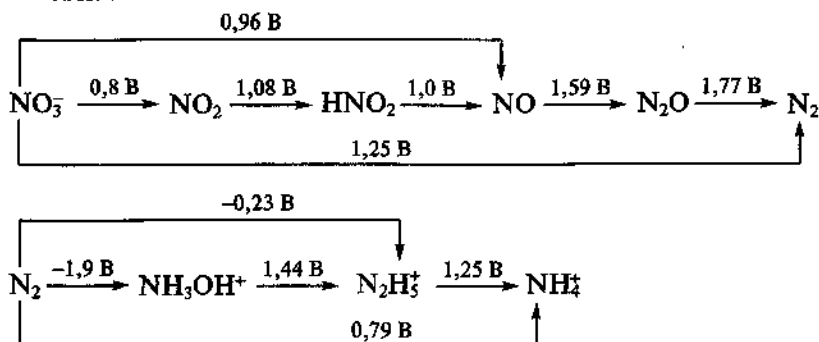
средах под воздействием катализаторов — ионов молибдена, ванадия и титана.

Нитраты и соединения аммония попадают в почву также в виде удобрений, которые получают из аммиака, синтезируемого по методу Габера:



Реакция протекает при температуре 450—500 °С и давлении 30 МПа на железном катализаторе с промоторами K_2O и Al_2O_3 . Основная часть производимого азота расходуется на получение аммиака. Азот также используют для создания инертной атмосферы при получении металлов, полупроводников, стекла и других материалов.

Соединения азота. Азот в соединениях может проявлять восемь степеней окисления от -3 до +5. Свойства соединений изменяются от окислительных до восстановительных:



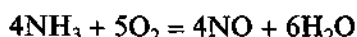
Наиболее важное соединение азота — аммиак NH_3 . При обычных условиях это — бесцветный газ с характерным запахом; температура кипения -33°C ; температура плавления -78°C . Аммиак — токсичный газ (ПДК 20 мг/м^3). В основном аммиак расходуют на получение удобрений.

Кроме аммиака существует еще три водородных соединения азота: гидразин N_2H_4 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$), гидроксилламин NH_2OH ($\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$) и азотистоводородная кислота (азид водорода) HN_3 ($\text{HN}=\text{N}^+=\text{N}^-$ или $\text{HN}=\text{N}=\text{N}$). Гидразин при обычных условиях — жидкость, обладающая восстановительными свойствами и имеющая основную реакцию. Гидразин используют как восстановитель для удаления кислорода из воды на электростанциях, а также в качестве ракетного топлива. Гидразин и его производные токсичны (ПДК $0,1 \text{ мг/м}^3$). Азид водорода — малоустойчивая жидкость, разлагающаяся со взрывом. Азид свинца применяют в производстве взрывателей и боеприпасов.

Азот образует шесть оксидов (табл. 12.6). Как следует из табл. 12.6, оксиды азота не могут быть самопроизвольно получены при стандартных состояниях ($\Delta_f G_{298}^\circ > 0$). Тем не менее они достаточно устойчивы, за исключением оксида N_2O_3 , легко разлагающегося на NO и NO_2 ($\Delta_f G_{298}^\circ = -24 \text{ кДж/моль}$), и оксида N_2O_5 , который постепенно разлагается на NO_2 и O_2 ($\Delta_f G_{298}^\circ = -10,6 \text{ кДж/моль}$).

Все оксиды азота, за исключением N_2O , токсичны. Оксид азота(I) (закись азота) применяют в медицине для общего наркоза. Он менее вреден, чем другие вещества, используемые для этих целей (хлороформ CHCl_3 и диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$).

Монооксид азота получают в промышленности окислением аммиака на катализаторе Pt/Rh :



Атомы кислорода и азота в молекуле NO образуют тройную связь



Таблица 12.6. Некоторые свойства оксидов азота

Свойство	Оксиды азота					
	Оксид азота(I) N_2O	Монооксид азота NO	Триоксид диазота N_2O_3	Диоксид азота NO_2	Тетраоксид диазота N_2O_4	Пентаоксид диазота N_2O_5
Состояние при $t = 25^\circ\text{C}$	Бесцветный газ	Бесцветный газ	Голубая жидкость	Бурый газ	Желтая жидкость	Белый кристалл
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	81,6	90,4	—	33,5	9,7	—
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	103,6	86,7	162,5	51,8	98,3	114,2
$t_{\text{кип}}$, $^\circ\text{C}$	-88,5	-151,6	—	21	—	33*

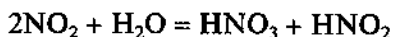
* Температура возгонки.

Моноксид азота, имеющий неподеленные пары электронов, может быть лигандом. В последние годы обнаружено, что оксид NO синтезируется в организме человека (до 100 мг в сутки) и играет важную роль в регуляции кровяного давления, секреции инсулина, почечной фильтрации, в функционировании механизмов памяти и других процессах.

Моноксид азота окисляется кислородом



Диоксид азота — сильный окислитель; в нем горят уголь, сера и фосфор. Диоксид азота при понижении температуры димеризуется в N_2O_4 . При растворении оксида NO₂ в воде образуются две кислоты:



С оксидами азота связаны серьезные экологические проблемы (см. гл. 4, 15). Увеличение их концентрации в атмосфере приводит к образованию азотной кислоты и, соответственно, кислотных дождей.

Азотистая кислота образуется при растворении оксида N_2O_3 в воде и представляет собой слабый электролит ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$ при $T = 298 \text{ K}$). Она неустойчива и разлагается по реакции



Ее соли — нитриты находят применение в качестве окислителей и ингибиторов коррозии. Нитриты токсичны.

Азотная кислота — бесцветная, дымящаяся на воздухе жидкость; температура кипения 86 °С, температура замерзания -42 °С. Водный раствор азотной кислоты представляет собой сильный электролит. Азотная кислота окисляет большинство металлов, за исключением термодинамически устойчивых (Au, Pt, Rh, Ir; см. § 9.3) и склонных к пассивации (Ti, Ta, Zr, Hf, Nb) металлов. В концентрированной азотной кислоте устойчивы Al, Fe, Co, Ni, Cr вследствие образования пассивированного слоя на поверхности (см. гл. 10). Сильные восстановители (Ca, Mg, Zn и др.) восстанавливают азотную кислоту до нитрата аммония NH_4NO_3 . Обычно при растворении металлов в растворе HNO_3 образуются различные продукты, прежде всего оксиды NO₂ и NO. Состав продуктов восстановления зависит от типа металла и концентрации HNO_3 (рис. 12.6). В промышленном масштабе азотную кислоту получают по способу Оствальда окислением аммиака на катализаторе с образованием оксида NO, его последующим окислением и растворением NO₂ в воде. Азотную кислоту широко используют в технике для производства удобрений (NH_4NO_3), нейлона, красителей, лекарств и взрывчатых веществ — тринитротолуола (тола) и тринитроглицерина (динамита).

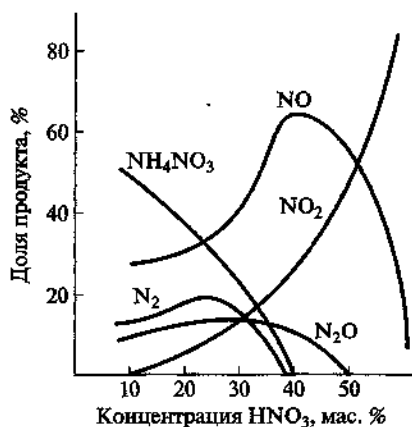
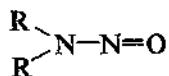


Рис. 12.6. Влияние концентрации HNO_3 на состав продуктов ее восстановления железом

Соли азотной кислоты — нитраты хорошо растворимы в воде. Их используют как удобрения. Они также входят в состав взрывчатых веществ, например пороха (смесь нитрата натрия, серы и древесного угля).

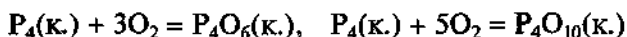
В последние годы в некоторых пищевых продуктах и в питьевой воде наблюдается повышенное содержание нитратов, обусловленное избыточным внесением азотных удобрений, выпадением кислотных дождей и другими причинами. Избыток нитратов опасен для здоровья человека, так как они превращаются в токсичные нитриты. Кроме того, по мнению некоторых исследователей, нитраты в организме человека могут превращаться в канцерогенные нитрозоамины



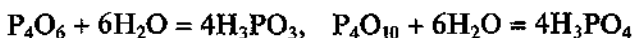
Фосфор и его соединения. Как простое вещество фосфор может находиться в виде трех аллотропных форм: белый фосфор P_4 , красный фосфор (полимерная структура) и черный фосфор (слоистая структура, подобная графиту). Белый фосфор имеет тетраэдрическую структуру. Это — воскообразное вещество, которое плавится при температуре 44°C . Он весьма химически активен. Белый фосфор очень ядовит (ПДК $0,03 \text{ мг/м}^3$). При нагревании без доступа воздуха до 400°C белый фосфор переходит в красный фосфор. При температуре 200°C и давлении 12 ГПа белый фосфор переходит в черный фосфор. Красный фосфор и черный фосфор химически устойчивее белого фосфора и не ядовиты.

Фосфор входит в состав многих минералов. Особенно богаты фосфором апатиты, содержащие $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

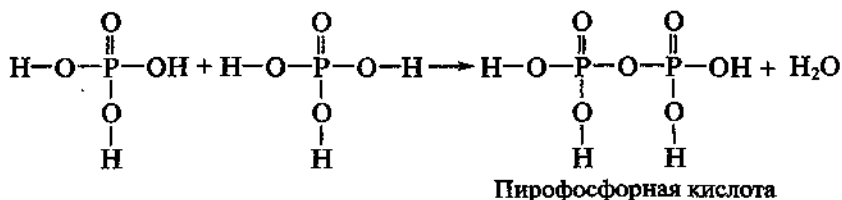
Фосфор, как и азот, может проявлять степени окисления от -3 до $+5$, но чаще всего встречаются соединения фосфора степени окисления -3 (например, фосфин PH_3), $+3$ (трихлорид PCl_3), $+5$ (пентахлорид PCl_5). Фосфин и хлориды фосфора токсичны (ПДК $0,2 \text{ мг/м}^3$). При сжигании белого фосфора образуется оксид фосфора(III) P_4O_6 (при недостатке кислорода) и оксид фосфора(V) P_4O_{10} (при избытке кислорода):



Оксиды P_4O_6 и P_4O_{10} имеют кислотный характер и образуют соответственно фосфористую и фосфорную кислоту:



Наиболее важную роль в технике играет фосфорная (ортофосфорная) кислота. К особенностям фосфорных кислот относится их способность к конденсации, например:



При дальнейшей конденсации образуются полимерные метафосфорные кислоты:



Фосфорную кислоту и ее соли применяют при производстве удобрений (обычно в виде $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), синтетических моющих веществ, в состав которых входит триполифосфат натрия $\text{Na}_6\text{P}_3\text{O}_{11}$. Эта соль взаимодействует с солями жесткости и повышает pH моющих средств. Фосфор играет очень важную роль в организме растений и животных. Он входит в состав рибонуклеиновой и дезоксирибонуклеиновой кислот, а также в состав аденозинтрифосфата, запасующего энергию и затем передающего ее организму.

? 12.19. Какое из следующих соединений при растворении в воде дает кислотную, а какое — основную реакцию: NO_2 , P_4O_6 , N_2H_4 , NH_4Cl и NaNO_2 ? Напишите последовательную цепь уравнений получения азотной кислоты из азота.

12.20. Смесь, состоящую из трех объемных частей HCl и одной части HNO_3 , называют «царской водкой». Объясните, почему золото и платина не растворяются в HCl и HNO_3 , взятых по отдельности, а в их смеси — растворяются. Принимая, что растворение золота описывается уравнением



рассчитайте, сколько граммов HCl израсходовано и сколько граммов NO_2 выделилось, если растворилось 19,7 г золота.

12.21. На основании данных табл. 12.5 объясните, почему в отличие от азота N_2 фосфор не образует при комнатной температуре молекул P_2 .

♦ § 12.6. Элементы 16-й группы Периодической системы Д.И. Менделеева

Общие свойства элементов 16-й группы. К элементам 16-й группы (халькогенам) относят кислород O, серу S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня: ns^2np^4 . С увеличением атомного номера элемента возрастает атомный радиус, уменьшаются энергия ионизации (табл. 12.7) и электроотрицательность (от 3,5 до 2,0), усиливаются металлические свойства элементов. Кислород и сера — типичные неметаллы, селен и теллур — полупроводники, полоний — металл (радиоактивный). Как следует из табл. 12.7, в случае неметаллов с увеличением атомного номера элемента закономерно возрастают плотность, температуры кипения и плавления.

Кислород и его соединения. Кислород O_2 при обычных условиях — газ без цвета и запаха. Это — наиболее распространенный в земной коре элемент (см. табл. 12.1). Кислород — жизненно важный элемент. Он необходим для дыхания животных, для горения, гниения и других процессов. В природе существует кругооборот кислорода. Естественное пополнение его происходит за счет фотосинтеза растениями и фитопланктоном океана, а также за счет разложения воды в верхних слоях атмосферы. Энергию эти процессы получают от Солнца. В последние годы наблюдается сокращение лесных массивов

Таблица 12.7. Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов 16-й группы Периодической системы Д.И.Менделеева

Свойство	O	S	Se	Te
Заряд ядра (атомный номер)	8	16	34	52
Атомный радиус, нм	0,073	0,104	0,117	0,135
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1312	1004	946	870
Электроотрицательность	3,5	2,5	2,1	2,0
Энергия диссоциации молекулы, кДж/моль	495	420	310	188
Плотность, г/см ³	1,27*	2,07**	4,82	6,25
Температура плавления, °C	-219	119**	221	450
Температура кипения, °C	-183	445**	685	990

* Твердый кислород.

** Ромбическая сера.

из-за вырубки лесов и пожаров, а также сокращение площадей с фитопланктоном из-за загрязнения океана.

Кислород существует в двух аллотропных модификациях: O₂ и O₃ (озон). Дикислород O₂ характеризуется высокой (495 кДж/моль) энергией диссоциации, поэтому достаточно устойчив и находится в атмосфере в свободном состоянии. Имея два неспаренных *p*-электрона и высокое значение электроотрицательности, кислород является сильным окислителем. Он окисляет многие металлы, образуя оксиды, в которых кислород проявляет степень окисления -2, или пероксиды со степенью окисления кислорода -1. Лишь в соединении со фтором F₂O — кислород имеет степень окисления +2.

В промышленности технический кислород получают фракционной перегонкой жидкого воздуха (примерно 8 · 10⁷ т в год). Кислород высокой чистоты получают электролизом воды.

Кислород применяют в широких масштабах в сталелитейной промышленности, а также для сварки и резки металлов (ацетиленовое пламя в кислороде имеет температуру до 3 000 °C), в реактивных двигателях, органической химии, медицине.

Структурная формула озона



Длина связи O—O — 0,13 нм, валентный угол — 116,8°.

Озон является очень сильным окислителем. Потенциал его восстановления до воды:



на 837 мВ больше потенциала кислородного электрода.

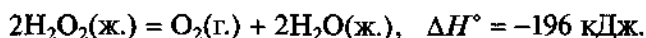
Озон в природе образуется по цепному механизму под действием солнечного света (см. § 4.2). Озоновый слой в верхних слоях атмосферы защищает Землю от губительных ультрафиолетовых лучей (см. гл. 7, 15). Однако будучи токсичным веществом (ПДК 0,1 мг/м³) озон в нижних слоях атмосферы опасен для здоровья людей. В промышленности озон получают электрическим разрядом в сухом воздухе и электролизом воды. Озон применяют для обеззараживания воды (см. § 12.3).

Кислород входит в состав огромного числа органических и неорганических соединений. Свойства некоторых из них были рассмотрены в гл. 11; другие соединения кислорода будут описаны в следующих главах. В данном параграфе лишь кратко остановимся на некоторых особенностях оксидов и гидроксидов.

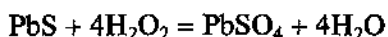
Оксиды можно разделить на кислотные, основные, амфотерные и нейтральные (безразличные). Оксиды неметаллов и *d*-элементов в высших степенях окисления (например, CrO₃) имеют кислотный характер. Оксиды металлов в низких степенях окисления образуют при растворении основания. Амфотерные оксиды соответствуют металлам с относительно невысокой электроотрицательностью, таким как Al, Pb, Sn, Ga, Cr(III), Be и др. Нейтральные оксиды, например CO, NO, не реагируют ни с водой, ни с кислотами, ни с основаниями.

Кроме оксидов кислород образует пероксиды, в которых имеются связи между атомами кислорода, например Na₂O₂ (Na—O—O—Na), H₂O₂ и гиперпероксиды (RbO₂, KO₂).

Пероксид водорода H₂O₂ представляет собой голубоватую жидкость, имеющую плотность 1,47 г/см³ при температуре 0 °С; температура замерзания –0,4 °С; температура кипения 150 °С. Строение молекулы H₂O₂ показано на рис. 12.7. Подобно молекулам воды молекулы H₂O₂ могут образовывать водородные связи. Пероксид водорода — сильный окислитель. Из-за невысокой энергии связи O—O пероксид водорода неустойчив и разлагается на воду и кислород:



Концентрированный раствор H₂O₂ в присутствии даже следов катализатора может разлагаться со взрывом. Пероксид водорода применяют для отбеливания тканей и бумаги, обеззараживания воды, в качестве антисептика, а также при реставрации картин, написанных красками с PbCO₃, которые почернели из-за превращения белого PbCO₃ в черный PbS. При реставрации протекает реакция



Сера, селен, теллур и их соединения. При обычных условиях сера, селен и теллур — твердые вещества (см. табл. 12.7). В природе существуют залежи чистой самородной серы, а также сульфидные руды (FeS₂, ZnS, PbS и др.) и сульфаты. Соединения серы входят в состав горючих ископаемых: углей, нефти и природного газа. В морской воде присутствуют сульфаты. Само-

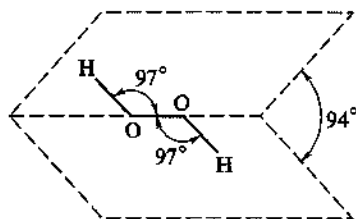


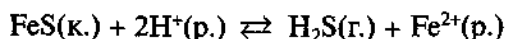
Рис. 12.7. Строение молекулы пероксида водорода

родную серу извлекают под действием горячей воды и сжатого воздуха. Кроме того, серу и ее соединения получают как попутные продукты в цветной металлургии и при переработке природного газа. Селен и теллур в природе встречаются в виде селенидов и теллуридов металлов. Их извлекают в основном из анодных шлаков, образующихся при рафинировании меди.

Сера существует в нескольких аллотропных формах. При температуре $< 95,5^\circ\text{C}$ устойчива ромбическая сера (α -форма) лимонно-желтого цвета; при температуре $> 95,5^\circ\text{C}$ — моноклинная сера (β -форма) более темного цвета. Обе модификации имеют геометрическую структуру восьмигранных гофрированных колец (S_8). Селен и теллур в твердом состоянии образуют зигзагообразные цепи.

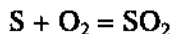
Серу применяют в основном для получения серной кислоты, а также для вулканизации резины, при производстве моющих средств, лекарственных препаратов, инсектицидов, фунгицидов и пороха. Сера входит в состав белков. Применение селена и теллура основано на увеличении их электрической проводимости под действием света (фотопроводимость). Селен используют в фотоэлементах, фотоэкспанометрах и ксероксах. В очень небольших количествах селен необходим организму человека. При высоких концентрациях селен ядовит (ПДК 2 мг/м^3). Токсичны и его соединения (ПДК $0,1 - 0,4 \text{ мг/м}^3$). Еще более токсичны теллур (ПДК $0,01 \text{ мг/м}^3$) и его соединения.

Сера, селен и теллур проявляют в соединениях степени окисления -2 , $+2$, $+4$ и $+6$. Степень окисления -2 элементы имеют в сульфидах, селенидах и теллуридах. При взаимодействии серной кислоты с сульфидами, например с FeS , получают сероводород H_2S — вещество с очень неприятным запахом протухших яиц:

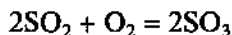


Раствор сероводорода является довольно слабой кислотой ($K_{\text{д1}} = 1,1 \cdot 10^{-7}$ при $T = 298 \text{ K}$). Сероводород токсичен (ПДК 10 мг/м^3). Очень токсичны и имеют крайне неприятный запах селеноводород H_2Se и теллуrowодород H_2Te .

При окислении серы кислородом образуется диоксид серы



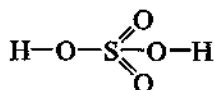
Диоксид серы также образуется при обжиге сульфидных руд. Диоксид серы — бесцветный газ с резким удушливым запахом. При взаимодействии оксида SO_2 с водой образуется слабая сернистая кислота H_2SO_3 ($K_{\text{д1}} = 1,7 \cdot 10^{-2}$ при $T = 298 \text{ K}$). Диоксид серы и сернистая кислота могут проявлять и восстановительные, и окислительные свойства. Как восстановитель SO_2 применяют для отбеливания тканей, а также для обработки фруктов при их длительном хранении. Как окислитель SO_2 используют в литиевых первичных элементах. При окислении на воздухе селен и теллур также образуют диоксиды SeO_2 и TeO_2 . Диоксиды серы, селена и теллура окисляются кислородом до соответствующих триоксидов:



Процесс ускоряется под действием катализатора, например V_2O_5 . Триоксид серы взаимодействует с водой с образованием серной кислоты



Серная кислота имеет тетраэдрическую структуру



Серная кислота может растворять триоксид SO_3 с образованием пиросерной кислоты



Процесс окисления SO_2 до SO_3 и образования H_2SO_4 происходит и в атмосфере и приводит к выпадению кислотных дождей (см. гл. 15).

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем, а ее водный раствор — сильным электролитом. При разбавлении раствора следует приливать кислоту в воду, а не наоборот, из-за опасности ее разбрызгивания при сильном разогреве раствора. Серную кислоту в основном применяют для получения удобрений (более 50 % производимой кислоты), а также других химических продуктов, для обработки целлюлозы, очистки нефти и травления металлов.

? 12.22. Дайте названия следующим соединениям: PbS , H_2Se , H_2SeO_4 , KHSO_4 .

12.23. Напишите уравнения реакций получения серной кислоты из серы.

12.24. Напишите уравнения реакций электровосстановления пероксида водорода до воды и окисления его до кислорода в кислотной среде.

12.25. Наличие сероводорода в природном газе создает серьезные экологические проблемы при добыче газа. Рассмотрите термодинамическую возможность превращения H_2S в элементарную серу: а) по реакции окисления кислородом воздуха; б) по реакции окисления с помощью SO_2 . Напишите уравнения реакций и рассчитайте, какое количество серы можно получить из $22,4 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{S}$ при нормальных условиях. Сколько для этого потребуется кислорода и диоксида серы?

♦ § 12.7. Элементы 17-й группы

Периодической системы Д.И.Менделеева

Общие свойства элементов 17-й группы. К элементам 17-й группы (галогенам) относят фтор F , хлор Cl , бром Br , иод I и астат At . Свойства искусственно полученного радиоактивного астаата, не имеющего практического применения, в учебнике не рассматриваются. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня: ns^2np^5 .

С увеличением атомного номера возрастает радиус атома и уменьшается энергия ионизации и, соответственно, ослабевают окислительные свойства элементов (табл. 12.8).

При обычных условиях фтор и хлор — газы (бледно-желтый F_2 и желто-зеленый Cl_2); бром — коричневая жидкость; иод — серо-коричневые кристаллы. Из галогенов в земной коре наиболее распространены хлор и фтор, су-

Таблица 12.8. Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов 17-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева

Свойство	F	Cl	Br	I
Заряд ядра (атомный номер)	9	17	35	53
Атомный радиус, нм	0,072	0,1	0,115	0,138
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1680	1250	1140	1010
Энергия одинарной связи Э—Э, кДж/моль	158	242*	193	151
Температура плавления, °С	–219,7	–101	–7,2	113,6
Температура кипения, °С	–188,2	–34,1	59,8	184,3
Электродный потенциал реакции $\text{Э}_2(\text{г.}) + 2e \rightarrow 2\text{Э}^-(\text{р.}), \text{В}$	2,87	1,36	1,07	0,54

* Высокое значение энергии связи в молекуле хлора обусловлено наличием дополнительной (дативной) связи (см. § 3.4).

шественно меньше — бром и иод. Благодаря высокой растворимости солей хлор и бром в основном находятся в Мировом океане.

Фтор получают электролизом расплава смеси KF и HF , хлор — водного раствора NaCl , иод и бром — окислением бромидов и иодидов хлором. Иод извлекают также из чилийской селитры и морских водорослей. Мировое производство (тыс. т в год): хлора $4 \cdot 10^4$, брома 700, иода 10.

Галогены, имеющие один неспаренный электрон на внешнем электронном уровне, высокую электроотрицательность (от 2,5 до 4) и относительно небольшую энергию связи в молекулах простых веществ (см. табл. 12.8), характеризуются высокой реакционной способностью. Все они — сильные окислители (см. табл. 12.8). Фтор окисляет воду с выделением кислорода. Остальные галогены диспропорционируют в воде с образованием соединений Э^- и НЭО , например:



Галогены легко окисляют многие металлы. Фтор может, например, окислить все металлы, кроме золота и серебра; последние во фторе пассивны. Фтор окисляет все неметаллы кроме азота и большинства благородных газов, хлор — серу и фосфор.

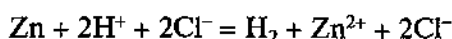
Фтор применяют для получения различных фторуглеродов, которые входят в состав смазок и пластмасс. Полимерный фторуглерод (фторопласт) обладает высокой химической и термической стойкостью (см. гл. 14).

Хлор применяют для получения хлорорганических соединений, полимеров, для отбеливания текстильных материалов и бумаги, для дезинфекции. Бром используют для изготовления фоточувствительных материалов, красителей и лекарств.

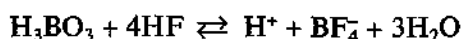
Иод нашел применение в производстве чистых металлов и полупроводниковых материалов, а также в качестве антисептика. Иод используют для иодирования поваренной соли (до 0,02 мас.% KI). Все галогены токсичны; их ПДК (мг/м³): фтор — 0,15; хлор — 1; бром — 0,5; иод — 1. При обработке сточных и питьевых вод и отбеливании ткани и бумаги хлором образуются хлорорганические соединения, некоторые из них очень токсичны и даже канцерогенны (см. гл. 13). Поэтому необходимо заменить хлор в этих случаях на другие окислители, например O_2 и O_3 .

Соединения галогенов. Фтор в соединениях проявляет степень окисления -1, остальные галогены -1, +1, +3, +5, +7; хлор и бром также +2, +4. С водородом галогены образуют устойчивые ковалентные соединения — галогеноводороды. Водный раствор HF — слабая кислота ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-4}$; см. гл. 8). Водные растворы HCl, HBr и HI — сильные кислоты.

Галогеноводородные кислоты реагируют со всеми активными металлами, например:



Фтороводородная (плавиковая) кислота реагирует с борной кислотой с образованием тетрафторобороводородной кислоты:



и с диоксидом кремния с образованием сильной гексафторокремниевой кислоты:



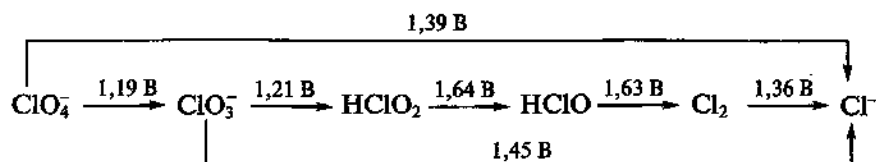
Плавиковую кислоту хранят в пластмассовой посуде, так как она растворяет стекло.

Галогены образуют кислородсодержащие кислоты (табл. 12.9).

Таблица 12.9. Кислородсодержащие кислоты галогенов

Степень окисления	Формулы кислот	Название	
		кислоты	соли
+1	HClO HBrO HIO	Хлорноватистая Бромноватистая Иодноватистая	Гипохлориты Гипобромиты Гипоидиты
+3	HClO ₂	Хлористая	Хлориты
+5	HClO ₃ HBrO ₃ HIO ₃	Хлорноватая Бромноватая Иодноватая	Хлораты Броматы Иодаты
+7	HClO ₄ HBrO ₄ H ₅ IO ₆	Хлорная Бромная Иодная	Перхлораты Перброматы Периодаты

С увеличением степени окисления возрастает устойчивость и сила кислот и уменьшается их окислительная способность:



Так, HClO_4 , HClO_3 , HBrO_4 и HBrO_3 — сильные кислоты, а HClO_2 , HClO , HBrO , HIO и H_5IO_6 — слабые кислоты. К сильным окислителям относятся HClO и HClO_2 , но они не устойчивые.

Соединения галогенов очень широко применяют, например, как растворители, отбеливатели, лекарственные препараты, красители, дезинфицирующие вещества, пестициды и активные вещества источников тока. Многие из них очень токсичны, особенно диоксин (см. гл. 13, 15).

- ?** 12.26. Почему нельзя получить фтор электролизом водных растворов?
- 12.27. Составьте уравнения реакций восстановления ионов ClO_4^- до Cl^- и Cl_2 в кислотной среде.
- 12.28. Объясните, почему раствор HF — слабая кислота, а раствор HCl — сильная кислота.
- 12.29. Можно ли из морской воды получить элементарные хлор, бром и йод? Если такой способ возможен, то напишите схему процесса получения этих веществ и уравнения реакций.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПОНЯТИЯ

Изучив материал четвертого раздела, вы должны усвоить следующие понятия, теории, закономерности:

1. Характерные свойства металлов и неметаллов.
2. Аллотропия простых веществ.
3. Физико-химические свойства металлов.
4. Химические свойства металлов.
5. Периодическое изменение свойств металлов.
6. Основные способы получения металлов.
7. Диаграммы плавкости металлов.
8. Композиционные материалы.
9. Общие свойства *s*-металлов.
10. Химические свойства и основные области применения алюминия.
11. Свойства и основные области применения олова и свинца.
12. Изменение свойств *d*-элементов по группам Периодической системы Д. И. Менделеева.
13. Химические свойства *d*-элементов 4—10-й групп Периодической системы Д. И. Менделеева.
14. Химические свойства *d*-элементов 11-й и 12-й групп Периодической системы Д. И. Менделеева.
15. Общие свойства неметаллов.
16. Химические свойства водорода и его применение.
17. Физические и химические свойства воды.
18. Основные технологические показатели природных вод, жесткость воды, способы водоподготовки.
19. Основные свойства и применение неметаллов 14-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева. Аллотропные модификации углерода. Кремний и силикаты.
20. Основные свойства и применение неметаллов 15-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева. Соединения азота.
21. Основные свойства и применение неметаллов 16-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева. Кислород и его свойства.
22. Основные свойства и применение неметаллов 17-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева.

ОСНОВНЫЕ НАВЫКИ

Изучив материал четвертого раздела, вы должны уметь:

1. Составить электронную формулу металла и его ионов.
2. Определить термодинамическую возможность взаимодействия металлов с окислителями.
3. Составить уравнения образования комплексных соединений металлов.
4. Составить уравнения реакций основных способов получения металлов.

5. Качественно определить по диаграмме плавкости основные свойства сплава.
6. Составить уравнения реакций щелочных металлов с водой и кислотами.
7. Составить формулу комплексных соединений металлов 13-й группы с гидроксид-ионами.
8. Составить уравнения гидролиза солей алюминия.
9. Составить уравнения реакций металлов 4—7-й групп с кислотами.
10. Составить уравнения реакций металлов 8—10-й групп с кислотами.
11. Составить уравнения реакций металлов 12-й группы с некоторыми лигандами.
12. Написать уравнения реакций нескольких способов получения водорода.
13. Написать уравнения реакций воды с кислотами, основаниями и некоторыми комплексообразователями.
14. Составить уравнения реакций снижения жесткости природной воды методом известкования.
15. Составить уравнения реакций химического обессоливания природной воды способом ионного обмена.
16. Составить формулы оксидов азота и описать их свойства.
17. Написать уравнения реакций получения галогенов.

РАЗДЕЛ ПЯТЫЙ

ЭЛЕМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На основе общетеоретических положений о строении вещества, термодинамике и кинетике химических реакций, химическом равновесии в данном разделе представлены элементы органической химии. Рассмотрены также некоторые экологические аспекты химии, вопросы идентификации и анализа вещества.

Глава 13

ЭЛЕМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Соединения углерода (кроме оксидов углерода, карбидов, угольной кислоты и ее солей) получили название *органических*. Это — либо природные, либо искусственно полученные вещества. Изучением свойств и превращений органических соединений занимается *органическая химия*. В настоящей главе рассматривается лишь небольшая часть органических соединений, имеющих важное значение в технике.

♦ § 13.1. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова

Особенности органических соединений. Органические соединения очень многочисленны и разнообразны, их число превышает 4 миллиона. Разнообразие органических соединений в значительной мере обусловлено способностью атомов углерода образовывать ковалентные связи друг с другом. Вследствие высокой прочности связей углерод — углерод образуются цепи, состоящие из большого числа атомов углерода. Цепи могут быть как открытыми, так и замкнутыми (циклы). Углерод взаимодействует со многими другими атомами. С водородом углерод образует соединения, называемые *углеводородами*.

Разнообразие органических соединений также обусловлено явлением *изомерии*, которое заключается в существовании веществ одинаковых по составу и молекулярной массе, но различных по структуре и пространственному расположению атомов.

К особенностям органических соединений можно также отнести существование *гомологических рядов*, каждый последующий член которых может быть произведен от предыдущего добавлением одной определенной для данного ряда группы атомов. Например, в гомологическом ряду предельных углево-

дородов такой группой является $-\text{CH}_2-$. Гомологический ряд предельных углеводородов характеризуется общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. В гомологическом ряду происходит закономерное изменение физических свойств соединений по мере увеличения числа групп.

Для большинства органических соединений характерна относительно невысокая скорость химических взаимодействий при обычных условиях. Это обусловлено высокой прочностью ковалентной связи углерод — углерод и ковалентных связей углерода с другими атомами, а, кроме того, относительно малой разностью энергий связей углерода с водородом и с различными атомами:

Связь	C—H	C—C	C—Cl	C—N	C—S
Энергия связи, кДж.....	415	348	327	293	259
Разность электроотрицательностей атомов	0,4	0	0,5	0,5	0

В ряду электроотрицательности углерод занимает промежуточное положение между типичными окислителями и восстановителями. Разность электроотрицательностей углерода и многих других атомов относительно невелика. В силу этого химические связи в органических соединениях, как правило, малополярные. Большинство органических соединений не способно к электролитической диссоциации.

Температура плавления органических соединений относительно невысокая (менее 100—200 °С). При высокой температуре они сгорают на воздухе в основном до диоксида углерода и воды.

Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова. В 1861 г. А. М. Бутлеров сформулировал основные положения *теории химического строения органических соединений*.

1. Атомы в молекуле соединяются между собой в определенном порядке в соответствии с их валентностью, что и обуславливает *химическое строение молекул*.

2. Молекулы одинакового состава могут иметь разное химическое строение и, соответственно, обладать различными свойствами. Такие молекулы называют *изомерами*. Для определенной эмпирической формулы можно вывести конкретное число теоретически возможных изомеров.

3. Атомы в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга, т. е. свойства атома могут изменяться в зависимости от природы других атомов соединения. Следует отметить, что взаимное влияние испытывают не только связанные друг с другом атомы, но и непосредственно не связанные.

4. Каждое органическое соединение имеет лишь одну химическую формулу.

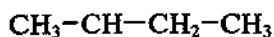
Таким образом, свойства любого вещества могут быть описаны, если известны его химический состав, химическое строение и взаимное влияние атомов. Теория А. М. Бутлерова позволила объяснить особенности свойств органических соединений, в частности явление изомерии.

Изомерия. Различают структурную и пространственную изомерию. *Структурная изомерия* обусловлена различным порядком связей атомов углерода (*изомерия скелета*) или различным расположением функциональных групп

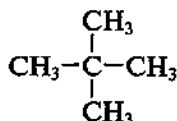
или кратных связей (*изомерия положения*). Изомерию скелета можно продемонстрировать на примере изомеров пентана C_5H_{12} (в скобках указана температура плавления соединения):



n-Пентан ($-131,6^\circ C$)

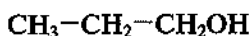


2-Метилбутан ($-160,5^\circ C$)

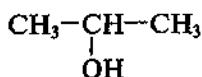


2,2-Диметилпропан ($-20,0^\circ C$)

Изомерию положения функциональной группы можно показать на примере пропилового спирта (в скобках дана температура плавления):

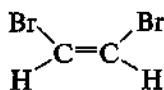


Пропиловый спирт
($-127^\circ C$)

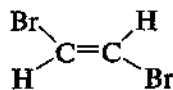


Изопропиловый спирт
($-85,5^\circ C$)

Пространственная изомерия обусловлена различным расположением химических связей атомов углерода в пространстве и включает геометрическую, оптическую и другие виды изомерии. Пространственные изомеры называют *стереоизомерами*. К числу геометрических изомеров относят *цис*- и *транс*-изомеры, например изомеры 1,2-дибромэтена:



цис-Изомер



транс-Изомер

В состав молекул оптических изомеров входит один или несколько атомов углерода, которые связаны с четырьмя различными атомами или группами атомов. Оптические изомеры отличаются друг от друга, как предмет от своего зеркального изображения. Они обладают способностью вращать плоскость поляризованного луча света вправо или влево (*L-D-изомерия*).

Классификация органических соединений. Органические соединения, имеющие открытые и замкнутые углеродные цепи, называют соответственно *ациклическими (алифатическими)* и *циклическими*.

Ациклические соединения с одинарными (некратными) связями между атомами углерода называют *предельными*, с двойными или тройными связями между атомами углерода — *непредельными*.

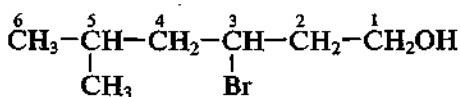
Циклические соединения подразделяют на карбоциклические и гетероциклические. К *карбоциклическим* относят ароматические и алициклические соединения. *Гетероциклические соединения* содержат в цикле наряду с углеродом атомы других элементов: азота, кислорода, серы, фосфора. Эти элементы и галогены называют *органогенами*.

В состав органических соединений могут входить также кремний, металлы и другие элементы. Соединения, в молекулах которых содержатся кроме органо-генов атомы других элементов, образующих химические связи с углеродом, называют *элементоорганическими соединениями*. В частности, это — соединения, содержащие металлы; их называют *металлоорганическими*.

В соответствии с международной систематической номенклатурой названия органических соединений образуют следующим образом. Основа названия соединения состоит из названия самой длинной неразветвленной цепи атомов углерода. Число атомов углерода в цепи (цикле) указывают греческими числительными, кроме первых четырех («мет-» — 1, «эт-» — 2, «проп-» — 3, «бут-» — 4 атома); например, «гекс-» — 6, «окт-» — 8.

С помощью суффикса или префикса обозначают класс соединения. Например, суффикс «-ан» входит в названия предельных соединений (пропан C_3H_8 , гептан C_7H_{14}), «-ин» — соединений с тройной связью в основной цепи (пропин $CH_2-C\equiv CH$), «-ол» — спиртов; префикс «цикло-» — циклических соединений. С помощью суффикса «-ил» обозначают соответствующие радикалы (например, этил C_2H_5-).

Функциональным группам, входящим в состав соединений, присвоены соответствующие названия: $COOH$ — «карбокси-», SO_3H — «сульфо-», OH — «гидрокси-», NH_2 — «амино-», NO — «нитрозо-». Число одинаковых заместителей обозначают приставками («ди-», «три-», «тетра-» и т.д.). С помощью цифр обозначают порядковые номера атомов углерода, у которых имеются боковые цепи или функциональные группы. Заместители в боковых цепях перечисляют по алфавиту. Для обозначения боковых цепей и функциональных групп используют дефисы, запятые, скобки. В качестве примера приведем название одного соединения:



3-Бром-5-метилгексанол-1

Наряду с систематической существуют другие виды номенклатуры. До сих пор используют тривиальные (от лат. *trivialis* — обыкновенный) названия, которые исторически получили те или иные соединения.

Классификация химических реакций с участием органических соединений по характеру разрыва химической связи. При протекании химических реакций ковалентные связи в органических соединениях разрываются либо по гомолитическому, либо по гетеролитическому механизму. При *гомолитическом механизме* разрыва связи электронная пара распадается на два электрона и, соответственно, возникают два атома (или две группы атомов) с неспаренными электронами — *радикалы*. К гомолитическим относятся реакции радикальной полимеризации, реакции горения органических соединений и др.

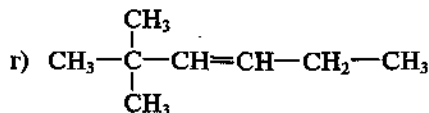
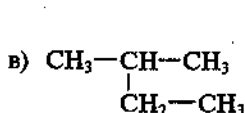
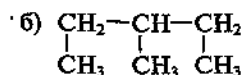
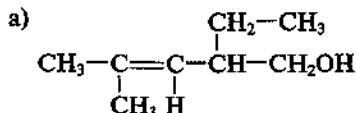
При *гетеролитическом механизме* разрыва связи электронная пара переходит к одному из атомов (или к одной из групп атомов), в результате этого возникают катионы и анионы, которые принимают участие в последующих взаимодействиях. Реакции, протекающие по гетеролитическому механизму разрыва связи, называют *гетеролитическими*, или *ионными*.

Положительно заряженные ионы, например карбонил-ион $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}^+ \end{array}$, стремятся в ходе реакции получить электроны, поэтому их называют *электрофильными*, или *электроноакцепторными, реагентами*.

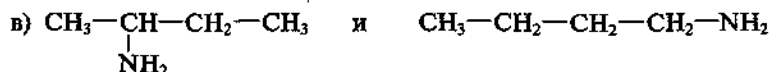
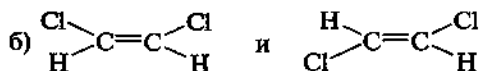
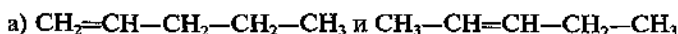
Отрицательно заряженные ионы, например I^- , CH_3COO^- , стремятся отдать электроны или взаимодействовать с такими группами молекул, которые несут положительный заряд. Поэтому их называют *электронодонорными*, или *нуклеофильными реагентами*. Большинство органических реакций протекает по гетеролитическому механизму.

Таким образом, органические соединения очень многочисленны и отличаются большим разнообразием, что в значительной мере обусловлено способностью атомов углерода образовывать ковалентные связи друг с другом. Теория химического строения органических соединений в значительной степени базируется на теории А. М. Бутлерова.

? 13.1. Дайте названия следующим соединениям:



13.2. Укажите тип изомерии для следующих пар соединений:



♦ § 13.2. Углеводороды

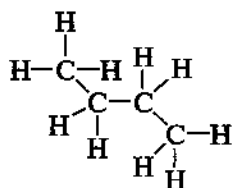
Природа химических связей в углеводородах. Атом углерода в возбужденном состоянии имеет четыре неспаренных электрона:



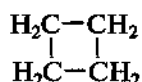
При образовании химических связей может происходить sp^3 -, sp^2 - или sp -гибридизация атомных орбиталей углерода (см. гл. 2).

При sp^3 -гибридизации возникает четыре равноценные орбитали, расположенные в пространстве относительно друг друга под углом $109,5^\circ$. Каждый атом углерода образует четыре ковалентные связи с другими атомами углерода и с атомами водорода.

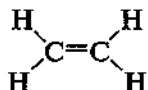
В результате образуются *предельные углеводороды (алканы)*, у которых все валентности атомов углерода насыщены:



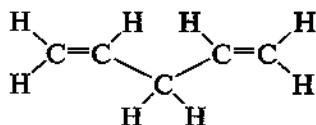
Простая углерод-углеродная связь способна вращаться вокруг своей оси, поэтому происходит постоянное изменение (конформация) формы молекул. Вследствие внутреннего движения в молекулах углеродные цепи могут образовывать циклы, в результате возникают *алициклические соединения (циклоалканы)*:



В случае sp^2 -гибридизации орбиталей у атома углерода появляются три гибридные орбитали и сохраняется одна негибризованная p -орбиталь. Гибридные орбитали находятся в одной плоскости под углом 120° относительно друг друга, p -орбиталь расположена перпендикулярно этой плоскости. Атом углерода образует три σ -связи с атомом углерода и атомами водорода и одну π -связь с атомом углерода. При sp^2 -гибридизации атомных орбиталей двух атомов углерода образуются *непредельные углеводороды с одной двойной связью (алкены)*:



При sp^2 -гибридизации орбиталей четырех атомов углерода образуются *непредельные углеводороды с двумя двойными связями (алкадиены)*:



sp^2 -Гибридизация орбиталей шести атомов углерода приводит к замыканию шестичленного цикла и возникновению плоской молекулы бензола C_6H_6 . У каждого атома углерода есть также по одному негибризованному p -электроному, который в случае бензола является нелокализованным. Эти шесть

p-электронов образуют сопряженные π -связи и принадлежат всем атомам углерода в молекуле. Поэтому молекулу бензола изображают следующим образом:



При *sp*-гибридизации орбиталей атома углерода возникают две гибридные орбитали под углом 180° друг к другу и сохраняются две негибридизованные *p*-орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атом углерода образует σ -связь с атомом углерода и σ -связь с атомом водорода, а также две π -связи с атомом углерода. В результате образуются *непредельные углеводороды с тройной связью (алкины)*:



Алканы. Гомологический ряд алканов (или парафиновых углеводородов) характеризуется формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Низшие алканы — газы, промежуточные — жидкости (рис. 13.1), высшие — твердые вещества. Алканы в основном получают из природного газа, нефти и угля.

Вследствие насыщенности и малополярного характера химических связей алканы при обычных условиях химически инертны, не вступают в реакции присоединения, не реагируют с щелочами и кислотами. Для них характерны реакции замещения атомов водорода галогенами. Такие реакции обычно идут по цепному радикальному механизму. Алканы широко используют как составные части многих видов топлива, а также в качестве смазочных материалов.

Алкены. Это — непредельные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n} , в молекулах которых имеется одна двойная связь. Их называют также олефинами, или этиленовыми углеводородами. Одним из основных методов получения алкенов является крекинг нефти. Наличие двойной связи в молекулах алкенов обуславливает их высокую реакционную способность.

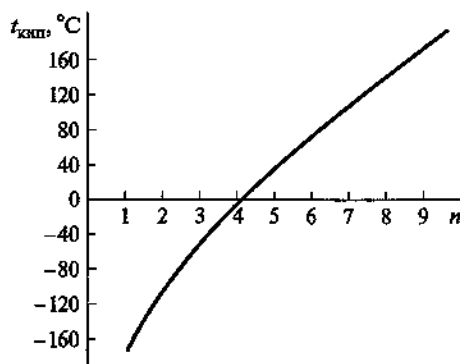
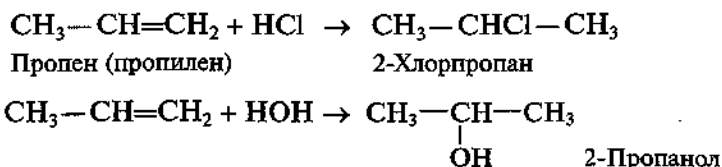


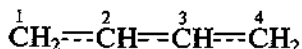
Рис. 13.1. Зависимость температуры кипения углеводородов от длины углеродной цепи

Для алкенов характерны реакции присоединения, в процессе которых разрывается двойная химическая связь, например:

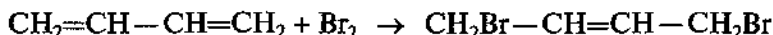


Алкены относительно легко полимеризуются. Это свойство используют для получения различных полимерных материалов. Алкены вступают также в реакции замещения. При потере атома водорода в ходе замещения образуются радикалы, в названия которых входит суффикс «-енил», например пропенил $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Радикал этенил $-\text{CH}=\text{CH}_2$ называют также *винилом*. В название соединения, образуемого в результате реакции замещения, входит название радикала, например $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ (бромэтенил, или бромвинил).

Диены (алкадиены). Это — углеводороды с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, в молекулах которых имеется две двойные связи. Диеновые углеводороды, как и алкены, относительно легко вступают в реакции присоединения. Значительное отличие в химических свойствах наблюдается между алкенами и диенами с сопряженными двойными связями (у последних двойные связи разделены одинарной связью). Вследствие эффекта сопряжения происходит делокализация π -электронов и более равномерное распределение электронной плотности в молекуле. Строение молекулы можно записать в следующем виде:

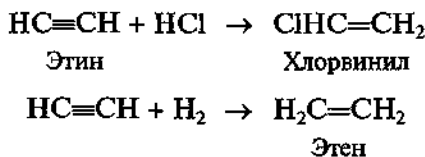


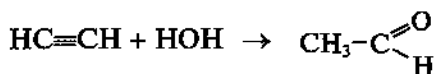
Такая перестройка приводит к повышению устойчивости молекулы. Возникшие связи (по энергии и длине) занимают промежуточное положение между двойными и одинарными связями. Галогены и другие электрофильные реагенты при взаимодействии с диенами присоединяются в положения 1,4 или 1,2. Реакция сопровождается не только разрывом, но и перегруппировкой связей, например:



Алкадиены с сопряженными двойными связями легко вступают в реакции полимеризации, на этом их свойстве основано получение каучуков.

Алкины. Это — углеводороды с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, в молекулах которых имеется тройная связь. Простейший алкин $\text{HC}\equiv\text{CH}$, называемый *этином* (или *ацетиленом*), широко используется в кислородно-ацетиленовых горелках, в которых пламя имеет очень высокую температуру (3 200 К). Алкины будучи ненасыщенными соединениями обладают высокой реакционной способностью. Они легко вступают в реакции присоединения, превращаясь в алкены или алканы и их производные, например:

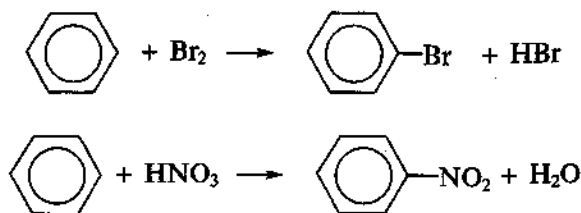




Этаналь (ацетальдегид)

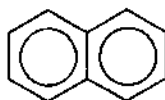
Этины также могут полимеризоваться.

Ароматические углеводороды. Это — планарные (плоские) циклические соединения, у которых образуется единая сопряженная система электронов. Типичным представителем ароматических углеводородов является бензол. Как показано выше, негибридизованные *p*-электроны атомов углерода в молекуле бензола образуют систему сопряженных нелокализованных π -связей. Все связи между атомами углерода в молекуле бензола равноценны, по энергии и длине они занимают промежуточное положение между одинарными и двойными связями. Поэтому бензол и его гомологи ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$) достаточно устойчивы, реакции окисления и присоединения протекают с трудом. Для ароматических углеводородов характерны реакции электрофильного замещения водорода на другие атомы или группы атомов, например:

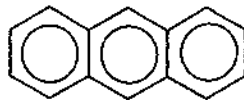


Атом водорода можно также заместить на сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$, гидроксигруппу $-\text{OH}$, алкильные радикалы. В результате реакции замещения образуются соединения, в названия которых входит название радикала фенила $-\text{C}_6\text{H}_5$. Ароматические радикалы называют арильными (Ar).

Наряду с моноциклическими существуют *полициклические ароматические углеводороды*, например:

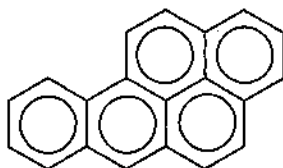


Нафталин



Антрацен

Полициклические ароматические углеводороды применяют в органическом синтезе, в том числе при получении красителей, кристаллов, сцинтилляционных счетчиков:

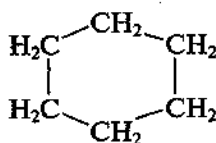


Бенз(а)пирен

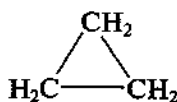
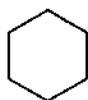
Все полициклические ароматические углеводороды весьма токсичны, а некоторые из них, особенно бенз(а)пирен, канцерогенны. Для бенз(а)пирена ПДК в воздухе составляет 10^{-9} г/м³.

Полициклические ароматические углеводороды попадают в воздух в основном из выхлопов автомобилей и выбросов коксохимических производств; присутствуют они и в сигаретном дыме.

Алициклические углеводороды. Циклические углеводороды, не содержащие в своем составе ароматических циклов, называют *алициклическими*. Предельные алициклические углеводороды называют *циклоалканами*, или *нафтенами*.



Циклогексан

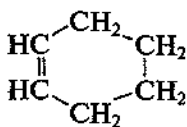


Циклопропан

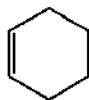
Циклоалканы получают из некоторых видов нефти, например из бакинской. Прочность циклов снижается с уменьшением числа атомов углерода в цикле из-за увеличения напряжения вследствие изменения валентных углов при образовании связей. Характерной для циклоалканов является реакция замещения. Малые циклы склонны к реакциям присоединения, сопровождающимся разрывом циклов.

При замещении атомов водорода в молекулах циклоалканов на углеводородные радикалы появляются боковые цепи. Поэтому наряду с гомологическим рядом циклоалканов с общей формулой C_nH_{2n} существуют гомологические ряды циклоалканов, образуемые за счет роста боковых цепей. При этом боковые цепи могут представлять собой как предельные, так и непредельные углеводороды.

Существуют также непредельные циклические углеводороды, например циклоалкены:



Циклогексен



Таким образом, особенности электронной конфигурации атома углерода и его способность к гибридизации атомных орбиталей определяют существование многих классов углеводородов.

- ?** 13.3. Напишите все структурные изомеры гексена.
 13.4. Напишите уравнения реакций пентена и пентина с HBr.
 13.5. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:
 а) 2,3-диметилгексен-3;
 б) 2,5,5-триметилгексен-2;
 в) *цис*-4-метилпентен-2;
 г) 4,4-диметилпентин-2;
 д) 2,2,5-триметилгексин-3.

♦ § 13.3. Производные углеводов

При замещении одного или нескольких атомов водорода в молекулах углеводов на другие атомы или группы атомов, называемые функциональными группами, получают *производные углеводов*: галогенопроизводные, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и т. д. Введение той или иной функциональной группы в состав соединения, как правило, кардинальным образом изменяет его свойства. Например, введение карбоксигруппы —COOH приводит к появлению кислотных свойств у органических соединений. Общую формулу производных углеводов можно записать в виде RX , где R — остаток углеводорода (радикал), X — функциональная группа. Например, карбоновую кислоту можно представить формулой $RCOOH$.

Галогенопроизводные углеводов. Формулу галогенопроизводного углеводорода можно представить в виде RX_n , где X — галоген, n — число атомов галогена. Вследствие полярности связи $C-X$ галоген относительно легко замещается на другие атомы или функциональные группы, поэтому галогенопроизводные углеводов широко используют в органическом синтезе. Прочность связи $C-X$ растет от иода к фтору ($E_{C-I} = 299$ кДж/моль, $E_{C-F} = 536$ кДж/моль), поэтому фторуглеводороды отличаются высокой химической устойчивостью. Галогенопроизводные углеводов широко применяют в технике. Так, многие из них (дихлорметан CH_2Cl_2 , тетрахлорметан CCl_4 , дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$ и др.) используют как растворители.

Благодаря высокой теплоте испарения, негорючести, нетоксичности и химической инертности фторуглеводороды и смешанные галогенопроизводные нашли применение в качестве рабочих тел в холодильных устройствах — хладонов (фреонов), например CF_2Cl_2 (хладон 12), CF_2ClBr (хладон 12B1), CHF_2Cl (хладон 22), $C_2H_4Cl_2$ (хладон 114). Хладоны также используют при тушении пожаров. В связи с массовым применением хладонов (фреонов) возникла проблема предотвращения их вредного влияния на окружающую среду, поскольку при испарении хладонов происходит их накопление в верхних слоях атмосферы, разложение и взаимодействие галогенов с озоновым слоем. На международном уровне принято решение о постепенном уменьшении применения хлорсодержащих фреонов и замене их фторуглеводородами.

Галогенопроизводные непредельных углеводов, например $CH_2=CHCl$ и $CF_2=CF_2$, служат исходными мономерами для получения ценных полимеров (поливинилхлорида, фторопласта).

В 1940—1970-е гг. для борьбы с вредителями сельского хозяйства и переносчиками болезней широко использовали ДДТ — дихлордифенилтрихлорэтан $CCl_3CH(C_6H_4Cl)_2$. Он спас от смерти миллионы людей благодаря резкому сокращению популяции малярийного комара и мухи цеце и других переносчиков опасных болезней, позволил резко увеличить урожайность растений. Однако бесконтрольное массовое применение этого препарата привело к глобальному загрязнению окружающей среды очень стойким токсичным веществом. В 1970-е гг. ДДТ был запрещен. Уже после его запрещения было обнаружено, что основной чистый компонент разлагается в растениях на 90 % уже через месяц, а технический препарат стоек 180 лет. Выяснилось, что стойкими токсичными компонентами препарата являются примеси — смеси по-

лихлорфенилов (ПДК 0,1 мг/м³ и ниже). При своевременном изменении технологии ДДТ человечество не имело бы таких тяжелых последствий.

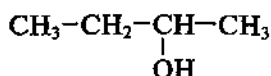
В настоящее время разработаны малотоксичные и легко разлагающиеся пестициды, например пиретроиды, дитиокарбаматы.

Спирты, фенолы и простые эфиры. *Спирты* — это производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы. В зависимости от строения углеводородного радикала спирты подразделяют на предельные и непредельные; по числу гидроксильных групп в молекуле различают одноатомные (например, бутанол C₄H₉OH) и многоатомные (например, глицерин CH₂OH—CHON—CH₂OH) спирты. В зависимости от числа атомов углерода, соединенных с атомом углерода, у которого расположена гидроксильная группа, различают первичные (—CH₂OH), вторичные (>CHON) и третичные (>CON) спирты.

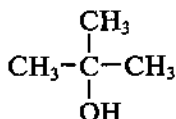
Названия спиртов образуют, добавляя суффикс «-ол» (или «-диол», «-триол» в случае многоатомных спиртов) к названию соответствующего углеводорода, а также указывая номер атома углерода, у которого расположена гидроксильная группа, например:



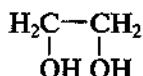
1-Бутанол (первичный спирт)



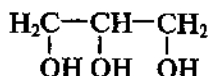
2-Бутанол (вторичный спирт)



2-Метил-2-пропанол
(третичный спирт)



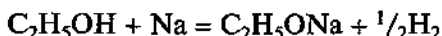
1,2-Этандиол
(этиленгликоль)



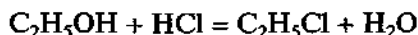
1,2,3-Пропантриол
(глицерин)

Благодаря полярности связи О—Н молекулы спиртов полярные. Низшие спирты хорошо растворимы в воде, однако по мере увеличения числа атомов углерода в углеводородном радикале влияние гидроксильной группы на свойства уменьшается и растворимость спиртов в воде понижается. Молекулы спиртов ассоциированы из-за образования водородных связей между ними, поэтому температуры их кипения выше температур кипения соответствующих углеводородов.

Спирты являются амфотерными соединениями. При взаимодействии с щелочными металлами образуют легко гидролизуемые алкоголяты:

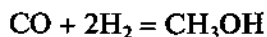


При взаимодействии с галогеноводородными кислотами образуют галогенопроизводные углеводородов и воду:



Спирты — очень слабые электролиты.

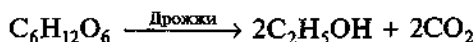
Простейшим из предельных спиртов является *метанол* CH₃OH, который получают из оксида углерода(II) и водорода (синтез-газа) под давлением при повышенной температуре в присутствии катализатора:



Метанол используют для получения формальдегида, уксусной кислоты, метиламинов и других соединений.

Учитывая относительную простоту синтеза метанола, возможность получения исходных реагентов из угля, некоторые ученые предполагают, что метанол в будущем найдет более широкое применение в технике, в том числе в транспортной энергетике. Смесь метанола и бензина может быть эффективно использована в двигателях внутреннего сгорания. Кроме того, из метанола можно получить бензин, применяя в качестве катализатора некоторые алумосиликаты. Недостатком метанола является его высокая токсичность (ПДК в воздухе 0,5 мг/м³).

Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ получают брожением углеводов (сахара или крахмала):

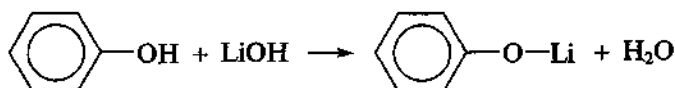


Исходным сырьем в этом случае служат либо пищевые продукты, либо целлюлоза, которую гидролизом превращают в глюкозу. В последние годы все более широкое применение получает метод каталитической гидратации этилена:



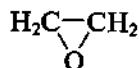
Использование метода гидролиза целлюлозы и гидратации этилена позволяет экономить пищевое сырье. Хотя этанол — один из наименее токсичных спиртов, однако из-за него гибнет значительно больше людей, чем из-за любого другого химического вещества.

При замещении атома водорода ароматического кольца на гидроксильную группу образуется *фенол*. Под влиянием бензольного кольца полярность связи $\text{O}-\text{H}$ возрастает, поэтому фенолы диссоциируют в большей степени, чем спирты, и проявляют кислотные свойства. Атом водорода гидроксильной группы фенола может быть замещен на катион металла под действием основания:

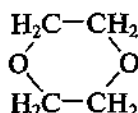


Фенол широко используют в промышленности; в частности, он служит сырьем для получения фенолоформальдегидных полимеров. Фенолы и их производные весьма токсичны. Например, ПДК фенола в воздухе составляет $2 \cdot 10^{-2}$ мг/м³.

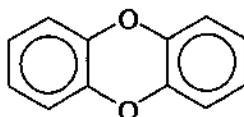
При замещении атома водорода гидроксильной группы спиртов или фенолов на углеводородный радикал получают *простые эфиры*, например $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$. К простым эфирам можно отнести и оксид этилена:



который используют для получения полимеров, а также других простых эфиров. Простыми эфирами являются также диоксан и диоксин:

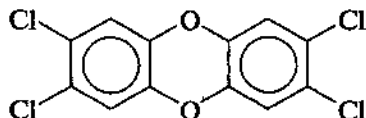


Диоксан



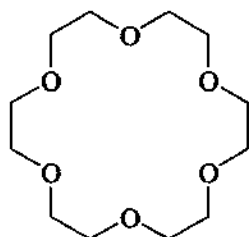
Дибензо-*para*-диоксин

Галогенопроизводные диоксинов — сильнейшие яды. В настоящее время к диоксинам относят большое число соединений, включая полихлор- и полибромсодержащие дибензодиоксины и дибензофураны. Наиболее токсичен из них 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*para*-диоксин:



Предельно допустимая суточная норма диоксина в разных странах составляет 10^{-14} — 10^{-11} г на 1 кг массы тела человека. Диоксин поступает в воздух от предприятий металлургической, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной отраслей промышленности, от мусоросжигающих печей, тепловых электростанций, автомобилей. Выделяется он в воздух и при сжигании осенью листьев, с табачным дымом, при пожарах. Он образуется всюду, где хлор или бром взаимодействует с активным углеродом в кислородной среде, особенно при повышении температуры.

В 1967 г. Ч. Петерсен (США) сообщил о синтезе новых гетероциклических эфиров, содержащих несколько атомов кислорода, соединенных мостиками $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Они получили название *краун-эфиров*:

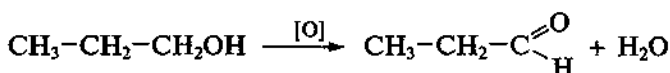


18-Краун-6

В приведенном краун-эфире цифра 18 означает общее число атомов в цикле, цифра 6 — число гетероатомов (атомов кислорода). Краун-эфиры образуют прочные комплексы с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, которые входят в полости эфиров. Прочность комплексов зависит от соответствия размеров ионов и полостей внутри краун-эфиров. Например, диаметр полости 18-краун-6 (0,26—0,33 нм) соответствует диаметру иона K^+ (0,266 нм), поэтому прочность комплекса этого эфира с ионом K^+ значительно больше, чем с ионом Na^+ . Различная прочность комплексов позволяет разделять и выделять ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Краун-эфиры

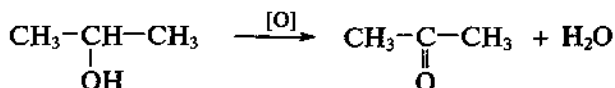
нашли применение в различных областях науки и техники: аналитической химии, катализе, технологии очистки веществ и фармакологии. В последние годы синтезировано большое число более сложных, чем краун-эфиры, гетероциклических соединений, в том числе соединений, способных к самоорганизации.

Альдегиды и кетоны. При окислении и каталитическом дегидрировании спиртов можно получить *альдегиды* и *кетоны* — соединения, содержащие карбонильную группу $>C=O$:



Первичный спирт

Альдегид

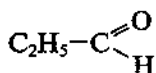


Вторичный спирт

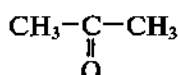
Кетон

Как видно, при окислении или дегидрировании первичного спирта образуется альдегид, вторичного спирта — кетон. Атом углерода карбонильной группы альдегидов связан с одним атомом водорода и с одним атомом углерода (радикалом). Атом углерода карбонильной группы кетонов связан с двумя атомами углерода (с двумя радикалами).

Названия альдегидов и кетонов производят от названий углеводородов, прибавляя суффикс «-аль» в случае альдегида и «-он» в случае кетона, например:



Пропаналь



2-Пропанон

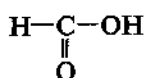
(диметилкетон, ацетон)

Связь $C=O$ карбонильной группы альдегидов сильно поляризована, поэтому альдегиды характеризуются высокой реакционной способностью. Они являются хорошими восстановителями, легко вступают в реакции замещения, присоединения, конденсации и полимеризации. Простейший альдегид — *метаналь* (формальдегид, или муравьиный альдегид) $H-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$ склонен к самопроизвольной полимеризации. Его применяют для получения фенолоформальдегидных смол и полиформальдегида.

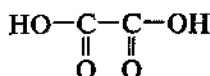
Кетоны обладают меньшей реакционной способностью, чем альдегиды, так как карбонильная группа здесь менее полярная. Поэтому они труднее окисляются, восстанавливаются и полимеризуются. Многие кетоны, в частности ацетон, являются хорошими растворителями.

Карбоновые кислоты. В случае карбоновых кислот функциональной является карбоксильная группа $-COOH$. В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле кислоты подразделяют на одно-, двух- и многоосновные, а в зависимости от радикала, связанного с карбоксильной группой, — на

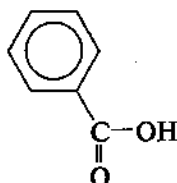
алифатические (предельные и непредельные), ароматические, алициклические и гетероциклические. Согласно систематической номенклатуре названия карбоновых кислот производят от названия соответствующего углеводорода, добавляя окончание «-овая» и слово «кислота»; например, бутановая кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Часто применяют тривиальные названия, сложившиеся исторически, например:



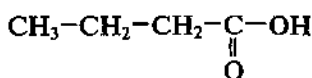
Муравьиная кислота



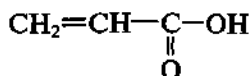
Щавелевая кислота



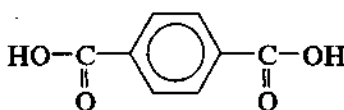
Бензойная кислота



Масляная кислота

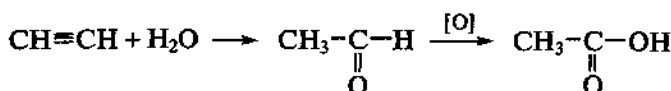


Акриловая кислота

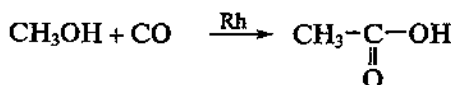


Терефталевая кислота

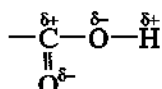
Кислоты обычно получают окислением альдегидов. Например, при гидратации ацетилен с последующим окислением образующегося ацетальдегида получают уксусную кислоту:



Недавно был предложен способ получения уксусной кислоты, основанный на реакции метанола с монооксидом углерода в присутствии родиевого катализатора:



Кислотные свойства карбоксильной группы обусловлены отщеплением протона при электролитической диссоциации кислот. Отщепление протона связано со значительной поляризацией связи $\text{O}-\text{H}$, вызванной смещением электронной плотности от атома углерода к атому кислорода карбоксильной группы:



Все карбоновые кислоты — слабые электролиты и в химическом отношении ведут себя подобно неорганическим слабым кислотам. Они взаимодействуют с оксидами и гидроксидами металлов, образуя соли.

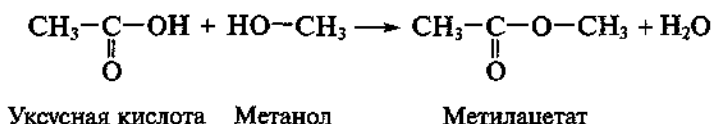
К одной из особенностей карбоновых кислот можно отнести их взаимодействие с галогенами, приводящее к образованию галогенозамещенных кар-

Таблица 13.1. Основные производные углеводородов

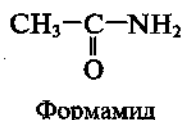
Класс производных углеводородов	Функциональная группа	Суффикс или префикс	Пример (тривиальное название)
Галогенопроизводные углеводородов	—X (X = F, Cl, Br, I)	«фтор-», «хлор-» и т. д.	Фторпропан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$
Спирты	—OH	«-ол»	Пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
Альдегиды	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	«-аль»	Пропаналь (пропионовый альдегид) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$
Кетоны	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	«-он»	Пропанон (ацетон) $\text{CH}_3\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{CH}_3$
Простые эфиры	—C—O—C—	«этокси-»	Этоксизтан (диэтиловый эфир) $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$
Карбоновые кислоты	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	«-овая кислота»	Пропановая (пропионовая) кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
Амины	—NH_2	«-амин» или «амино-»	Пропиламин $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$
Амиды	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	«-амид»	Пропанамид $\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$
Сложные эфиры	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{—C—}$	«-оат»	Этилэтаноат (этилацетат) $\text{CH}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{—C}_2\text{H}_5$
Галогенангидриды кислот	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{smallmatrix}$ (X = F, Cl, Br, I)	«-онил галогенид»	Пропаноил хлорид $\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

боновых кислот. Из-за присутствия атома галогена в молекуле кислоты происходит поляризация связи $O-H$, поэтому галогенозамещенные кислоты являются более сильными, чем исходные карбоновые кислоты.

Со спиртами карбоновые кислоты образуют сложные эфиры:

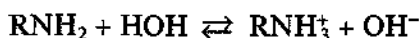


При замещении гидроксильной группы кислот на аминогруппу $-NH_2$ образуются амиды кислот, например:



Карбоновые кислоты широко применяют в технике. Некоторые из них являются исходными соединениями для получения волокон, пленок и лаков. Например, терефталевую кислоту используют для получения лавсана и терилена, адипиновую кислоту $HOOC(CH_2)_4COOH$ — найлона, акриловую кислоту — органического стекла.

Амины. При замещении в молекуле аммиака атома водорода на органический радикал получают амины. По числу замещаемых радикалов различают *первичные* $R-NH_2$, *вторичные* $\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix} > NH$ и *третичные* $\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix} > N-R_3$ амины. Амины также можно считать производными углеводородов, в молекулах которых атом водорода замещен на аминогруппу ($-NH_2$, $>NH$ или $\geq N$). Амины, как и аммиак, проявляют основные свойства:



При взаимодействии с кислотами они образуют соли:



Амины являются исходным сырьем для получения красителей, высокомолекулярных и других соединений.

В табл. 13.1 приведены основные рассмотренные в данном параграфе производные углеводородов и их номенклатура (префиксы и суффиксы).

- ?** 13.6. Напишите уравнения реакций 1-пентанола с калием и бромоводородом. Опишите свойства полученных продуктов.
- 13.7. Напишите уравнения реакций получения 1-бутанола. Опишите его химические свойства.
- 13.8. Как получают непредельные органические кислоты? Напишите уравнение реакции получения пентановой кислоты.

♦ § 13.4. Состав, свойства и переработка органического топлива

Классификация топлива. В настоящее время основным источником энергии на Земле является химическая энергия топлива. Топливо подразделяют по агрегатному состоянию на твердое, жидкое и газообразное; по способу получения — на естественное и искусственное. К *твердому виду топлива* относят каменный уголь и бурый уголь, горючие сланцы, торф, а также дрова. К *жидкому виду топлива* относят нефть и продукты переработки нефти: бензин, керосин, мазут, сланцевое масло и др. К *газовому виду топлива* относят природный газ и газообразные продукты переработки жидкого и твердого топлива.

Теплота сгорания топлива. Важнейшей характеристикой топлива является теплота сгорания. *Теплотой сгорания топлива* называют тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав этого топлива, до образования высших оксидов. Теплоту сгорания обычно относят к стандартному состоянию (давление 100 кПа), одному молю топлива и называют *стандартной теплотой сгорания* (см. § 5.2).

В технике термохимические свойства топлива обычно характеризуют его удельной теплотой сгорания, которая равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг жидкого или твердого топлива и 1 м³ газообразного топлива, до образования высших оксидов (см. § 5.2). Чем выше теплота сгорания топлива, тем больше ценность этого топлива. Удельная теплота сгорания, отнесенная к единице массы стехиометрической смеси топлива и воздуха, примерно одинакова для различных видов топлива (2 460—2 880 кДж/кг), так как с увеличением теплоты сгорания растет масса воздуха, необходимого для сжигания топлива.

Твердое топливо и продукты его переработки. Как отмечалось выше, к твердым видам топлива относят различные виды углей, торф, лигнит, горючие сланцы, древесину. Основным компонентом твердого топлива является углерод (табл. 13.2).

Углерод входит в горючую часть, которая содержит также в основном водород, кислород и серу. К негорючей части топлива относят неорганические вещества, переходящие после сжигания топлива в золу и влагу. Влага снижает теплоту сгорания топлива, так как на ее испарение расходуется теплота. На нагревание золы также расходуется теплота.

Удельная теплота сгорания различных видов твердого топлива изменяется в широком интервале (см. табл. 13.2).

Для извлечения ценных компонентов и придания более удобного для использования вида твердое топливо подвергают химической обработке. Используют в основном три способа обработки твердого топлива: 1) пиролиз (сухая перегонка); 2) частичное окисление (конверсия); 3) гидрогенизация. *Пиролиз* заключается в нагреве угля до 500—600 °С или 900—1 100 °С без доступа воздуха. При этом происходит разрыв некоторых химических связей и распад макромолекул, в результате чего образуются газообразные и жидкие продукты и твердый остаток (полукокс при 500—600 °С и кокс при 900—1 100 °С). Кокс содержит 90—95 мас. % углерода, а также водород, кислород,

Таблица 13.2. Содержание углерода в твердых видах топлива и их удельная теплота сгорания

Топливо	Содержание углерода, мас. %	Удельная теплота сгорания, МДж/кг
Древесина (сосна)	50	18
Торф	55,9	18,7—24
Лигнит	61,8	20,9—25,6
Бурый уголь	69,5	23—31
Каменный уголь	78—80	30—32
Антрацит	91	32—36
Древесный уголь	100	34

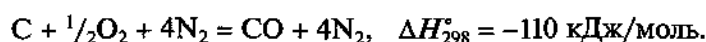
очень мало азота и серы. Кокс в основном используют для выплавки чугуна и в литейном производстве. Жидкие продукты при отстаивании дают надсмольную воду и каменноугольную смолу, из которой получают ароматические соединения (бензол, фенол, нафталин и др.), технические масла и другие вещества.

Из газообразных продуктов извлекают аммиак, сероводород, бензол. Оставшаяся часть (коксовый газ) состоит из водорода 50—60 об. %, метана 20—30 об. %, оксида углерода(IV) 4—6 об. % и др. Коксовый газ используют как топливо и химическое сырье.

Из 1 т угля получают 650—750 кг кокса, 340—350 м³ коксового газа, 30—40 кг смолы, 10—12 кг бензола и 25—34 кг аммиака.

В России предложен новый способ пиролиза канско-ачинских углей, заключающийся в быстром нагревании до 900 °С измельченного угля, кратковременной (в течение нескольких секунд) выдержке его при этой температуре. При таком способе образуется мелкий кокс, жидкая смола, фенолы и горючий газ. Путем перегонки из смолы выделяют бензин и дизельное топливо.

При продувании воздуха через раскаленный уголь получают *воздушный (генераторный) газ*, который в основном состоит из азота и оксида углерода(II). При взаимодействии воздуха и угля происходят сложные процессы. Основную реакцию можно представить суммарным уравнением (для 1 моля CO):



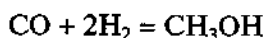
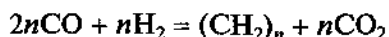
Из-за наличия значительного количества азота удельная теплота сгорания воздушного газа невелика 3,3—5,0 МДж/м³.

При обработке раскаленного угля водяным паром (*пароводяная конверсия*) образуется *водяной газ (синтез-газ)*, состоящий главным образом из водорода и оксида углерода(II):



Поскольку оба компонента водяного газа являются горючими, его удельная теплота сгорания достаточно высока — до 12 МДж/м³. Как видно, при

образовании воздушного газа выделяется теплота, а при образовании водяного газа она поглощается. При одновременной обработке угля воздухом и водяным паром получают *смешанный (городской) газ*, при этом процесс можно провести без подвода теплоты. Из газообразных продуктов частичного окисления угля можно получить жидкое топливо по одной из следующих каталитических реакций:



При *гидрогенизации* измельченное твердое топливо реагирует с водородом в присутствии катализаторов при температуре около 500 °С и высоком давлении. В результате реакции образуются жидкие и газообразные продукты: бензин, минеральные масла, метан и др.

Таким образом, при химической обработке твердого топлива получают ценные газообразные продукты. Такую *газификацию топлива* можно провести и под землей, на месте залегания угля. Идея о подземной газификации угля, высказанная еще Д. И. Менделеевым, нашла практическую реализацию пока в ограниченных масштабах по экономическим причинам. Однако можно полагать, что по мере развития науки и техники это, в принципе, весьма перспективное направление извлечения полезных ископаемых найдет практическое применение.

Жидкое топливо. Естественным жидким топливом является нефть. Она состоит в основном из смеси различных углеводородов. В состав нефти входят также другие органические соединения. Основные элементы нефти: углерод и водород (93—96 %), а также кислород, азот и сера. Нефть обычно содержит небольшие количества влаги и неорганических примесей. Удельная теплота сгорания нефти достаточно высокая и составляет 40—46 МДж/кг. Нефть обычно подвергают обработке — перегонке или крекингу, а также очистке от серы. При фракционной перегонке нефти при атмосферном давлении до температуры 300—360 °С получают бензин, керосин и дизельное топливо (табл. 13.3). Остальную часть (мазут) либо применяют как топливо в паровых котлах или промышленных печах, либо подвергают перегонке под вакуумом (4—6 кПа). В результате получают масляные дистилляты, парафин и гудрон (см. табл. 13.3). Для увеличения выхода низкокипящих фракций крупные молекулы высококипящих фракций нефти расщепляют на более мелкие молекулы. Этот процесс называют *крекингом*. Его осуществляют либо путем нагрева тяжелых фракций до высоких температур (*термический крекинг*), либо нагревом до сравнительно невысоких температур, но в присутствии катализаторов (*каталитический крекинг*).

Газовое топливо. Различают несколько видов горючих природных газов.

1. Природный газ газовых месторождений, в основном состоящий из метана (объемная доля 85—95 %) и других углеводородов (в основном C_2 — C_4), диоксида углерода, азота; иногда включает компоненты, содержащие серу и другие элементы.

2. Попутные нефтяные газы, включающие метан (объемная доля 40—80 %) и другие углеводороды (в основном C_2 — C_5), азот, диоксид углерода и др.

Таблица 13.3. Углеводородные фракции, выделяемые при перегонке нефти

Фракция	Состав фракции*	Плотность, г/см ³	Диапазон температур кипения, °С	Массовая доля из нефти Западной Сибири, %	Основные области применения
Газовая	C ₁ —C ₅	—	< 35	1—2	Топливо; получение водорода
Бензин**	C ₅ —C ₁₂	0,7—0,78	35—180	18	Моторное топливо
Керосин	C ₁₀ —C ₁₆	0,75—0,84	160—250	18	Топливо; растворитель
Дизельное топливо	C ₁₂ —C ₁₈	0,8—0,86	200—360	20	Топливо
Нефтяные масла	≥ C ₁₆	≥ 0,85	350—600	22	Смазка; электроизоляция; консервация механизмов
Парафин	C ₂₀ —C ₃₅	0,88—0,92	40—65***	22	Пропитка бумаги, дерева, ткани; изготовление свечей и смазок для электроизоляции
Гудрон	≥ C ₃₅	0,95—1,0	Вязкая масса	20	Получение смазок, битума и нефтяного кокса

* Указано число атомов углерода n в молекуле углеводорода C_nH_m.

** Бензиновая фракция может быть разделена на низкокипящую бензиновую фракцию (состав C₅—C₈; $t_{\text{кип}} = 35—100$ °С) и на лигроин, или нефту (состав C₈—C₁₂; $t_{\text{кип}} = 80—180$ °С).

*** Приведен диапазон температур плавления, °С.

3. Газы газовых конденсатов, находящиеся под высоким давлением (10—60 МПа) и содержащие парообразные бензино-керосиновые фракции.

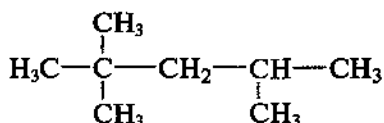
4. Газовые гидраты (клатраты), находящиеся в полостях кристаллической решетки льда. Оценки показывают, что запасы природного газа в клатратах превышают запасы природного газа в свободном состоянии.

Природные газы используют как топливо (удельная теплота сгорания 31—38 МДж/м³) и как химическое сырье. Из природных газов извлекают серу, благородные газы и другие вещества.

Применение топлива. Практически нет ни одной отрасли народного хозяйства, в которой бы ни использовалось топливо. Наибольшее количество топлива расходуется электростанциями, транспортом, промышленными печами и аппаратами. На тепловых электростанциях используют твердое (уголь, сланцы и др.), жидкое и газовое топливо. Основным видом жидкого топлива, применяемого на электростанциях и в промышленности, многие годы являл-

ся мазут. На новых тепловых электростанциях в нашей стране нефтепродукты в качестве топлива практически уже не применяют. Коэффициент использования топлива в промышленных печах и аппаратах, как правило, невелик. Поэтому важнейшей задачей, стоящей перед специалистами, является снижение расхода топлива путем создания новых технологических процессов, новых аппаратов и печей, устранения потерь топлива.

В двигателях внутреннего сгорания автотранспорта, локомотивов, самолетов и кораблей используют бензин, керосин и некоторые более тяжелые фракции. Энергия горения топлива в двигателях внутреннего сгорания превращается в механическую энергию. Мощность двигателя возрастает с увеличением степени сжатия топливно-воздушной смеси в цилиндрах двигателя. При высоких степенях сжатия происходит детонация, т. е. горение принимает взрывной характер (см. § 7.3). Это отрицательно сказывается на работе двигателя. Верхний допустимый предел сжатия зависит от *октанового числа топлива*, которое характеризует его антидетонационную стойкость. Наличие в топливе ароматических углеводородов или предельных углеводородов разветвленного строения, имеющих большое число коротких боковых цепей, снижает детонационную способность топливно-воздушной смеси. Предложена условная шкала октановых чисел, в которой за 100 принимают октановое число изооктана



смесь которого с воздухом детонирует при высоких степенях сжатия; за нуль принимают октановое число *n*-гептана



смесь которого с воздухом легко детонирует. Смешением изооктана и *n*-гептана можно получить жидкости с любым октановым числом, которые могут быть эталонами для определения октанового числа топлива. Детонацию можно предотвратить введением в топливо антидетонаторов, способствующих обрыву цепей в цепных реакциях горения. В качестве антидетонатора обычно используют тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Однако свинец и его соединения токсичны. Например, ПДК тетраэтилсвинца в воздухе рабочей зоны составляет $5 \cdot 10^{-4}$ мг/м³. При сжигании бензина соединения свинца попадают с выхлопами в окружающую среду. Например, содержание свинца в почве около автостреды (рис. 13.2) в десятки и сотни раз превышает фоновые показатели (10 мг/кг).

Октановое число топлива увеличивается в результате его каталитического крекинга или риформинга (гидрирование бензинов на платиновом катализаторе). Применяют бензины с октановым числом 72 (А-72), 76 (А-76), 85 (АИ-93), 87 (АИ-95), 89 (АИ-98). Все бензины ядовиты (ПДК 0,1—0,3 г/м³), особенно этилированные.

В дизелях и газотурбинных установках используют дизельное топливо. Основным требованием, предъявляемым к этому топливу, является быстрое

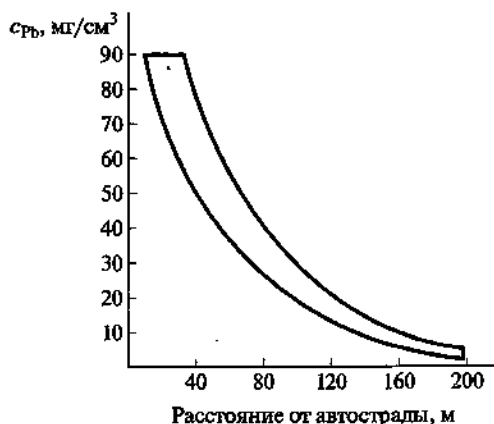


Рис 13.2. Накопление свинца в почве в зависимости от расстояния от автодороги

воспламенение и плавное горение. Легче всего воспламеняются алифатические предельные и олефиновые углеводороды, труднее — ароматические соединения. В дизельное топливо добавляют присадки: антикоррозионные, антиокислительные, инициирующие воспламенение (изопропилнитрит), противодымные (ацетонитрил, метиланилин) и др. Дизельное топливо токсично.

Таким образом, природное органическое топливо имеет сложный химический состав. Топливо применяют в широких масштабах, в первую очередь в энергетике и на транспорте. В результате различной химической и физико-химической переработки топлива получают очень большое количество разнообразных продуктов, широко используемых в различных областях техники.

- ?** 13.9. Рассчитайте удельную теплоту сгорания метанола при стандартных условиях и температуре 298 К.
- 13.10. Рассчитайте удельную теплоту сгорания синтез-газа, состоящего из 0,5 мольных долей CO и 0,5 мольных долей H_2 , при стандартных условиях и температуре 298 К.
- 13.11. Рассчитайте стандартный тепловой эффект, константу равновесия реакции получения метанола из H_2 и CO при температуре 298 К. Определите температуру, при которой наступит равновесие этой реакции при стандартных условиях.
- 13.12. Напишите формулы углеводородов легкокипящих фракций перегонки нефти (до керосина), считая углеводороды предельными.

♦ § 13.5. Химия смазок, охлаждающих и гидравлических жидкостей

Смазочные материалы. Все смазочные материалы подразделяют на моторные, трансмиссионные, турбинные, компрессорные и приборные. К ним предъявляют требования образования надежных масляных пленок на трущихся поверхностях, способности отвода теплоты и выноса продуктов износа из зоны трения, защиты металла от вредного воздействия внешней среды, хи-

мической стабильности, отсутствия коррозионной активности, минимальной токсичности и низкой стоимости.

В зависимости от исходного сырья различают нефтяные, животные, растительные и синтетические масла. *Нефтяные (минеральные) масла* получают либо при вакуумной перегонке мазута (дистилляционные масла), либо при переработке гудрона (остаточные масла). *Дистилляционные масла* имеют высокую стабильность и хорошие вязкостные свойства, *остаточные масла* — высокую маслянистость. Их смешение (*компаундные масла*) обеспечивает сочетание положительных качеств.

Моторные масла. При работе двигателей протекают различные химические реакции, приводящие к загрязнению масла и образованию отложений на поверхности металлов (рис. 13.3). При работе происходит окисление углеводородов до карбоновых кислот или оксикислот, которое катализируется продуктами износа металлов. Наиболее устойчивы против окисления ароматические углеводороды без боковых цепей. Для замедления окисления в масло вводят специальные присадки, например дитиофосфаты цинка.

Наличие в масле воды, органических кислот, серы и молекулярного кислорода вызывает коррозию цветных металлов и особенно свинца. Для предотвращения коррозии металлов в масло вводят ингибиторы коррозии, а также нейтрализуют масла щелочью. Для улучшения способности масел смывать отложения и нагары (моющей способности) в них вводят специальные присадки, например бариевые или кальциевые соли сульфокислот, действующие подобно мылам.

В качестве моторных используют и синтетические масла: полиэфирные (на основе сложных эфиров дикарбоновых кислот), диалкилбензолные, полиэтиленгликолевые и фосфорорганические.

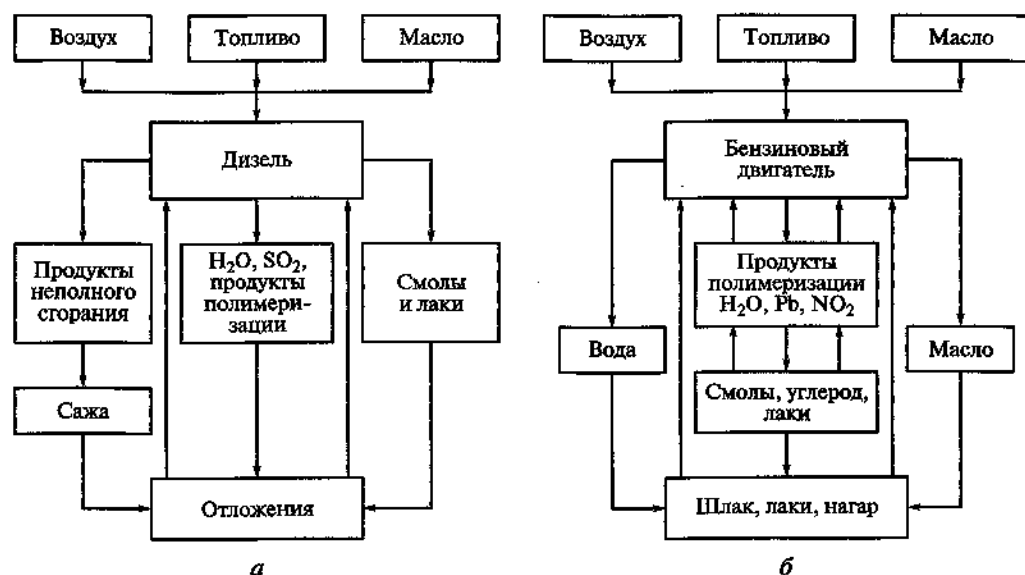


Рис. 13.3. Схема процессов образования загрязнений и отложений в дизеле (а) и бензиновом двигателе (б)

Полиэфирные масла, обладающие высокой стойкостью против окисления, коррозионной инертностью, хорошими смазывающими и вязкостными свойствами, нашли применение в турбореактивных и турбовинтовых двигателях авиации.

Диалкилбензолные масла, сочетающие хорошие низкотемпературные свойства со стойкостью к окислению, противоизносными качествами, применяют в условиях холодного климата.

Трансмиссионные масла предназначены для смазки закрытых зубчатых передач тракторов, автомобилей, локомотивов, гипоидных передач автомобилей. Кроме требований, предъявляемых к моторным маслам, к ним добавляются еще требования высокой вязкости, предотвращения задиров в передачах. В качестве трансмиссионных масел в основном применяют остаточные масла, например нигрол. В масла вводят различные присадки: противоизносные и противозадирные (например, триэфир дитиофосфорной кислоты, MoS_2), противопенные, например полисилоксаны и др.

Пластические (консистентные) смазки используют в подшипниках качения, шарнирах, направляющих и других узлах трения, работающих при температуре от -60 до $+350$ °С. Это — мажеобразные продукты, получаемые введением загустителей в минеральные масла. Загустителями обычно служат мыла: кальциевые (солидол и униол), литиевые (литол), натриевые (конста-лин). Рабочие температурные пределы этих смазок от -40 до $+70$ °С (солидол), от -60 до $+130$ °С (литол), от -20 до $+190$ °С (консталин). Смазки на основе синтетических масел со смешанными мылами устойчивы до 250 °С. Кроме того, имеются специальные консистентные смазки — бензиностойкие (касторовое масло с глицерином, загущенное цинковым мылом).

Твердые смазки. В качестве твердых смазок используют слоистые материалы (см. § 4.4): графит, дисульфид молибдена MoS_2 и дисульфид вольфрама WS_2 , диселенид молибдена MoSe_2 , диселенид вольфрама WSe_2 , диселенид ниобия NbSe_2 , нитрид бора BN . Твердые смазки применяют в узлах трения, работающих при высоких температурах и давлениях и в агрессивных средах. При введении твердых смазок в стабильные полимеры (например, полиамидные смолы, фторопласты) получают самосмазывающие материалы.

Охлаждающие жидкости. Эти жидкости отводят тепло от нагретых тел, например двигателей внутреннего сгорания. Такие жидкости должны обладать высокой теплоемкостью, низкой температурой замерзания и высокой температурой кипения, химической и физической стабильностью и коррозионной инертностью, иметь невысокую стоимость.

В качестве охлаждающих жидкостей применяют воду, нефтяные масла, антифризы, эмульсии масел в воде (эмульсолы).

К наиболее распространенным антифризам относятся водные растворы этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Минимальную температуру замерзания ($t_{\text{зам}} = -75$ °С) имеет смесь, содержащая 66,7 мас. % этиленгликоля (см. § 8.1). Следует отметить, что этиленгликоль очень токсичен (ПДК в воздухе рабочей зоны $0,1 \text{ мг/м}^3$).

В антифризы на основе этиленгликоля вводят антикоррозионные добавки: декстрин (для защиты от коррозии меди, алюминия и припоя), динатрийфосфат (для защиты от коррозии чугуна, стали и латуни) и молибдат натрия (для защиты хромовых и цинковых покрытий).

Низкую температуру замерзания имеет смесь глицерина 70 % (по массе) и воды 30 % ($t_{\text{зам}} = -40^\circ\text{C}$), а также 50%-й раствор метанола ($t_{\text{зам}} = -43^\circ\text{C}$).

Для охлаждения и смазки режущих инструментов применяют эмульсолы — водные 3 — 10%-е эмульсии нефтяных масел. Они содержат также эмульгаторы (соли карбоновых кислот и сульфокислот), стабилизаторы, например спирт, и присадки (антикоррозионные, антипенные, бактерицидные и др.).

Гидравлические жидкости. Эти жидкости являются рабочими телами в гидравлических системах, в которых производится передача механической энергии через жидкую фазу. Такие жидкости используют в гидроприводах самолетов, экскаваторов, кранов, бульдозеров, промышленного оборудования, в тормозах и амортизаторах автомобилей и тракторов. К ним предъявляют требования химической и физической стабильности, химической и коррозионной инертности, высоких модулей объемной упругости, высоких температур воспламенения и кипения, хороших смазочных и противоизносных свойств.

Их рабочие температуры лежат в широком интервале от -60 до $+200^\circ\text{C}$, давления — от 0,1 до 50 МПа. Основой большинства гидравлических жидкостей служат нефтяные масла высокой степени очистки. Некоторые гидравлические жидкости изготавливают на водно-глицериновой (негорючесть) и спиртово-глицериновой основе, на базе фторхлоруглеводородов. Тормозные жидкости получают на основе гликолей и их эфиров и спиртокасторовых смесей.

Таким образом, химиками разработано очень большое число смазочных, охлаждающих и передающих энергию жидкостей, имеющих сложный химический состав.

- ? 13.13. Объясните, почему присутствующая в смазке сера вызывает коррозию металлов.
- 13.14. Объясните, почему в качестве твердых смазок нашли применение твердые соединения со слоистой структурой.
- 13.15. Почему температура замерзания смеси этиленгликоль — вода значительно ниже температуры замерзания воды и этиленгликоля по отдельности?

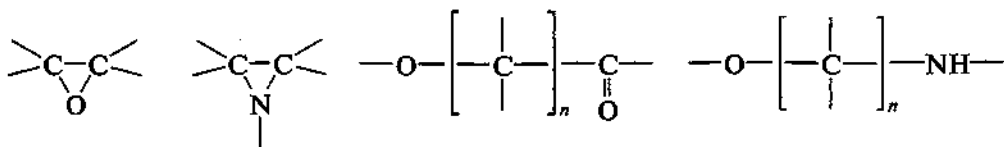
Полимеры — высокомолекулярные соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов. Молекулы полимеров, называемые также *макромолекулами*, состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Вследствие большой молекулярной массы макромолекул полимеры приобретают некоторые специфические свойства. Поэтому их выделяют в особую группу химических соединений. Отдельную группу составляют *олигомеры*, которые по значению молекулярной массы занимают промежуточное положение между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями.

Различают неорганические, органические и элементоорганические полимеры. Органические полимеры в свою очередь подразделяют на природные и синтетические. В настоящей главе рассмотрены в основном органические синтетические полимеры.

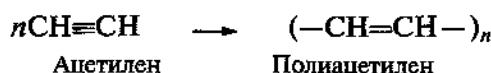
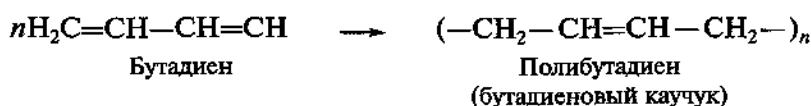
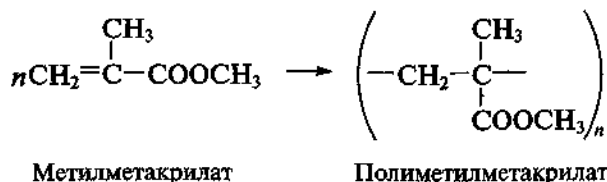
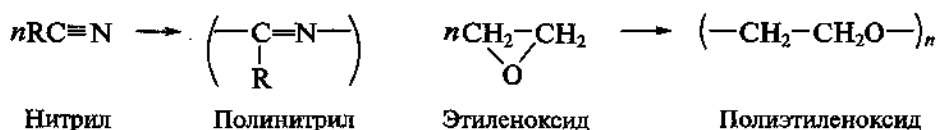
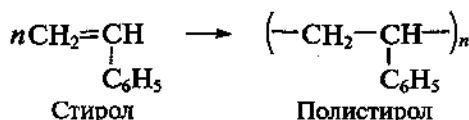
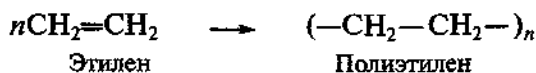
♦ § 14.1. Методы получения полимеров

Полимеры получают методами полимеризации или поликонденсации.

Полимеризация (полиприсоединение). Это — реакция образования полимеров путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера). Большой вклад в изучение процессов полимеризации внесли отечественные ученые С. В. Лебедев, С. С. Медведев, зарубежные исследователи Г. Штаудингер, Г. Марк, К. Циглер и др. При полимеризации не образуются побочные продукты и, соответственно, элементный состав макромолекул не отличается от состава молекул мономеров. В качестве мономеров используют соединения с кратными связями: $C \equiv C$, $C \equiv N$, $C = C$, $C = O$, $C = C = O$, $C = C = C$, $C = N$, либо соединения с циклическими группами, способными раскрываться, например:



В процессе полимеризации происходит разрыв кратных связей или раскрытие циклов у мономеров и возникновение химических связей между группами с образованием макромолекул, например:



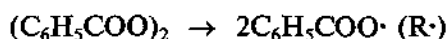
По числу видов участвующих мономеров различают *гомополимеризацию* (один вид мономера) и *сополимеризацию* (два и более видов мономеров).

Полимеризация — самопроизвольный экзотермический процесс ($\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$), так как разрыв двойных связей ведет к уменьшению энергии системы. Однако без внешних воздействий (инициаторов, катализаторов и т.д.) полимеризация протекает обычно медленно. Полимеризация является цепной реакцией.

В зависимости от характера активных частиц различают радикальную и ионную полимеризацию.

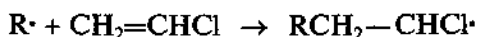
При радикальной полимеризации процесс инициируется свободными радикалами. Реакция проходит через несколько стадий: 1) инициирование; 2) рост цепи; 3) передача или обрыв цепи.

1. *Инициирование* — образование активных центров (радикалов и макро-радикалов) происходит в результате теплового, фотохимического, химического, радиационного или других видов воздействия. Чаще всего *инициаторами* полимеризации служат пероксиды, азосоединения (имеющие функциональную группу $-N=N-$) и другие соединения с ослабленными связями. Первоначально образуются радикалы, например:



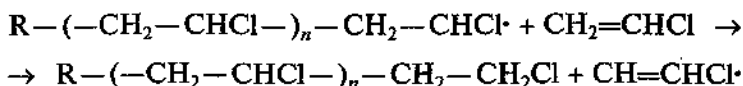
Пероксид бензоила

Затем образуются макрорадикалы, например при полимеризации хлорвинила:



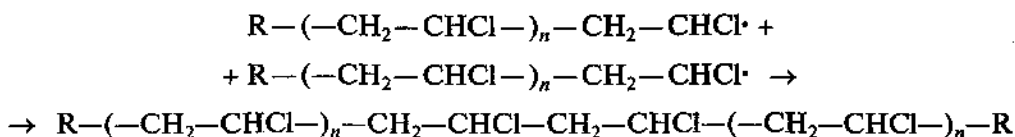
2. *Рост цепи* происходит за счет присоединения мономеров к радикалам с получением новых радикалов.

3. *Передача цепи* заключается в переносе активного центра на другую молекулу (мономер, полимер, молекулы растворителя):



В результате рост цепи прекращается, а молекула-передатчик (в данном случае молекула мономера) инициирует новую реакционную цепь. Если передатчиком служит полимер, то может произойти разветвление цепи.

На стадии *обрыва цепи* происходит взаимодействие радикалов с образованием валентнонасыщенных молекул:



Обрыв цепи может также произойти при образовании малоактивных радикалов, которые не способны инициировать реакцию. Такие вещества называют *ингибиторами*.

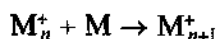
Таким образом, регулирование длины и, соответственно, молекулярной массы макромолекул можно осуществлять с помощью инициаторов, ингибиторов и других веществ. Тем не менее передача и обрыв цепи могут происходить на различных этапах роста цепи, поэтому макромолекулы имеют различную молекулярную массу, т.е. полидисперсны. Полидисперсность является отличительной особенностью полимеров.

Радикальная полимеризация служит промышленным способом синтеза многих важных полимеров, таких как поливинилхлорид $[-CH_2-CHCl-]_n$, поливинилацетат $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$, полистирол $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$, полиакрилат $[-CH_2-C(CH_3)(COOR)-]_n$, полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$, полидиены $[-CH_2-C(R)=CH-CH_2-]_n$ и различных сополимеров.

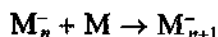
Ионная полимеризация также происходит через стадию образования активных центров, роста и обрыва цепи. Роль активных центров в этом случае играют анионы и катионы. Соответственно различают анионную и катионную полимеризацию. Инициаторами *катионной полимеризации* служат электроноакцепторные соединения, в том числе протонные кислоты, например H_2SO_4 и HCl , неорганические апротонные кислоты ($SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$ и др.), металлоорганические соединения $Al(C_2H_5)_3$ и др. В качестве инициаторов *анионной полимеризации* используют электронодонорные вещества и соединения, в том числе щелочные и щелочноземельные металлы, алкоголяты щелочных металлов и др. Часто одновременно используют несколько инициаторов полимеризации.

Рост цепи можно описать уравнениями реакций (М — мономер):

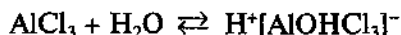
- при катионной полимеризации



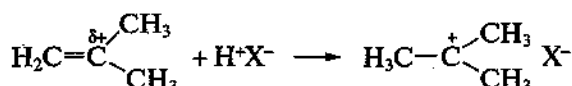
- при анионной полимеризации



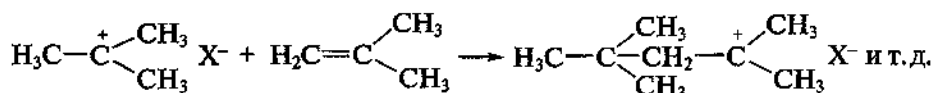
Рассмотрим в качестве примера катионную полимеризацию изобутилена с инициаторами $AlCl_3$ и H_2O . Последние образуют комплекс



Обозначив этот комплекс формулой H^+X^- , процесс иницирования полимеризации можно представить в виде



Возникающий комплексный катион вместе с противоионом X^- образует макроион, который обеспечивает рост цепи:



С помощью некоторых комплексных инициаторов удается получить полимеры, имеющие регулярную структуру (*стереорегулярные полимеры*). Например, таким комплексным инициатором может быть комплекс тетрахлорида титана и триалкилалюминия AlR_3 .

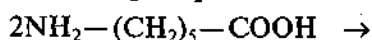
Метод ионной полимеризации используют в производстве полиизобутилена $[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$, полиформальдегида $[-CH_2O-]_n$, полиамидов, например поли-ε-капроамида (капрона) $[-NH-(CH_2)_5-C(O)-]_n$, синтетических каучуков, например бутадиенового каучука $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$.

Методом полимеризации получают $3/4$ всего объема выпускаемых полимеров. Полимеризацию проводят в массе, растворе, эмульсии, суспензии или газовой фазе. *Полимеризация в массе (в блоке)* — это полимеризация жидкого мономера (мономеров) в неразбавленном состоянии. При этом получают достаточно чистый полимер. Основная сложность проведения процесса связана с отводом теплоты. При *полимеризации в растворе* мономер растворен в растворителе. При таком способе полимеризации легче отводить теплоту и регулировать состав и структуру полимеров, однако возникает задача удаления растворителя. *Эмульсионная полимеризация (полимеризация в эмульсии)* заключается в полимеризации мономера, диспергированного в воде. Для стабилизации эмульсии в среду вводят поверхностно-активные вещества. Достоинство способа — легкость отвода теплоты, возможность получения полимеров с большой молекулярной массой и высокая скорость реакции, недостаток — необходимость отмывки полимера от эмульгатора. Способ широко применяют в промышленности для получения каучуков, полистирола, поливинилхлорида, поливинилацетата, полиметилметакрилата и др.

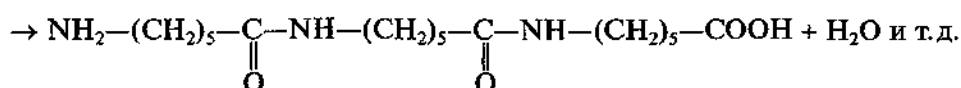
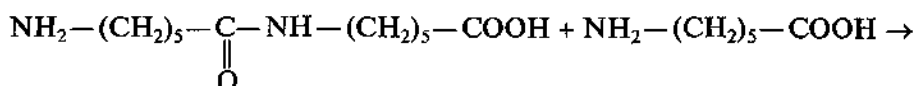
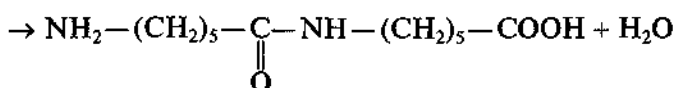
При *суспензионной полимеризации (полимеризации в суспензии)* мономер находится в виде капель, диспергированных в воде или другой жидкости. В результате реакции образуются полимерные гранулы размером от 10^{-6} до 10^{-3} м. Недостаток метода — необходимость стабилизации суспензии и отмывки полимеров от стабилизаторов.

При *газовой полимеризации* мономер находится в газовой фазе, а полимерные продукты — в жидком или твердом состоянии. Метод применяют для получения полипропилена и других полимеров.

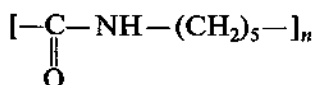
Поликонденсация. Это — реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две или более функциональные группы, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных продуктов (H_2O , NH_3 , HCl , CH_2O и др.). Существенный вклад в изучение процессов поликонденсации внесли российские ученые В. Коршак, Г. Петров и другие, из зарубежных ученых — У. Карозерс, П. Флори, П. Морган и др. Поликонденсация бифункциональных соединений получила название *линейной*, например:



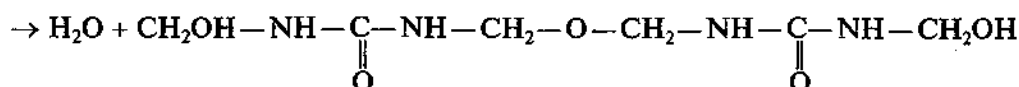
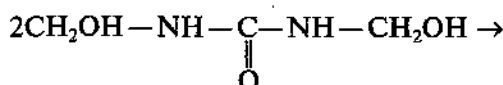
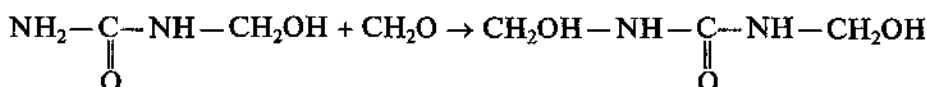
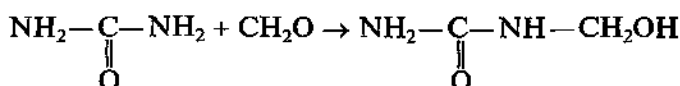
Аминокапроновая кислота



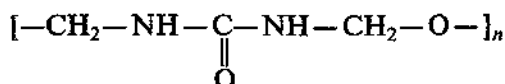
Конечным продуктом будет поли-ε-капроамид



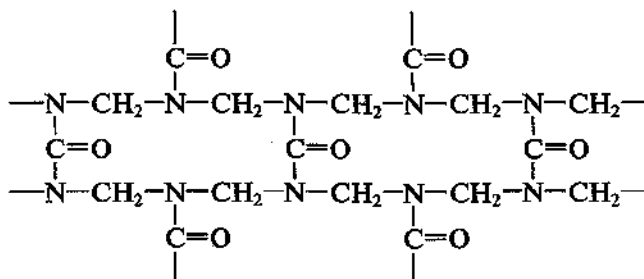
Поликонденсацию соединений с тремя или более функциональными группами называют *трехмерной*. Примером трехмерной поликонденсации служит взаимодействие мочевины и формальдегида:



На первом этапе получают олигомер линейной структуры:



На втором этапе при нагревании в кислотной среде происходит дальнейшая поликонденсация олигомера с выделением CH_2O и возникновением сетчатой структуры:



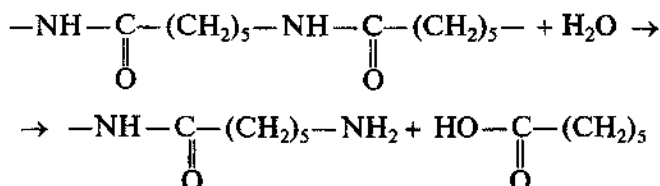
Такой полимер невозможно перевести в исходное состояние, он не обладает термопластичными свойствами и называется *термореактивным полимером*.

Кроме рассмотренных химических связей между мономерами при поликонденсации возникают химические связи между другими группами мономеров; некоторые из них приведены в табл. 14.1.

Таблица 14.1. Химические связи между функциональными группами некоторых мономеров, возникающие при их поликонденсации

Полимеры	Связи	Примеры полимеров
Полиамиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{NH}-\text{C}- \end{array}$	Найлон, капрон
Полиэфиры	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	Полиэтилентерефталат, терилен
Полиуретаны	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	Вайрин, ликра
Полимочевины	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	Полинонаметиленмочевина, уралон
Силиконы	$\begin{array}{cc} \text{R} & \text{R} \\ & \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ & \\ \text{R} & \text{R} \end{array}$	Диметилсилоксановый каучук (см. § 14.4)

В процессе поликонденсации наряду с высокомолекулярными образуются низкомолекулярные продукты, поэтому элементные составы полимеров и исходных веществ не совпадают. Этим поликонденсация отличается от полимеризации. Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму, при этом промежуточные продукты являются стабильными, т. е. поликонденсация может остановиться на любой стадии. Образующиеся низкомолекулярные продукты реакции (H_2O , NH_3 , HCl , CH_2O и др.) могут взаимодействовать с промежуточными продуктами поликонденсации, вызывая их расщепление (гидролиз, аминолиз, ацидолиз и др.), например:

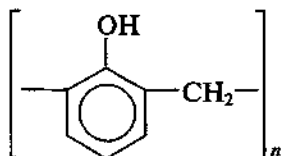


Поэтому низкомолекулярные продукты приходится удалять из реакционной среды.

Монофункциональные соединения, присутствующие в реакционной среде, взаимодействуют с промежуточными продуктами, образуя нереакционно-способные соединения. Это приводит к обрыву цепи, поэтому исходные мономеры должны быть очищены от монофункциональных соединений. Монофункциональные соединения могут образовываться в ходе реакции из-за термической или окислительной деструкции промежуточных соединений. Это приводит к остановке реакции поликонденсации и уменьшению молекулярной массы полимера.

Поликонденсацию проводят либо в расплаве, либо в растворе, либо на межфазной границе. *Поликонденсацию в расплаве* ведут без растворителей, нагревая мономеры при температуре на $10\text{—}20^\circ\text{C}$ выше температуры плавления (размягчения) полимеров (обычно $200\text{—}400^\circ\text{C}$). Процесс начинается в среде инертного газа и заканчивается в вакууме. При *поликонденсации в растворе* используют растворитель, который также может служить абсорбентом низкомолекулярного продукта. *Межфазная поликонденсация* происходит на границе раздела фаз газ—раствор или двух несмешивающихся жидкостей и обеспечивает получение полимеров с высокой молекулярной массой.

Методом поликонденсации получают примерно четвертую часть выпускаемых полимеров, например поли- ϵ -капроамид (капрон), полигексаметилен-адипинамид (найлон) $[\text{—NH(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{CO—}]_n$, полиэфиры (полиэтилентерефталат $[\text{—(OOC)C}_6\text{H}_4\text{(CO)OCH}_2\text{CH}_2\text{—}]_n$, полиуретаны $[\text{—OROCONHR'NHCO—}]_n$, полисилоксаны $[\text{—SiR}_2\text{—O—}]_n$, полиацетали $[\text{—OROCHR'—}]_n$, фенолоформальдегидные смолы



мочевиноформальдегидные смолы и др.

Таким образом, полимеры получают методами полимеризации и поликонденсации. Полимеризация протекает по цепному механизму. При поликонденсации наряду с полимерами образуются и низкомолекулярные продукты.

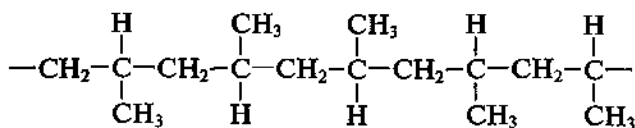
- ? 14.1. Напишите структурную формулу винилацетата. Приведите схему полимеризации этого соединения.
- 14.2. Приведите схему сополимеризации акрилонитрила, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ и винилацетата.
- 14.3. Приведите схему поликонденсации терефталевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ и этиленгликоля.

♦ § 14.2. Строение полимеров

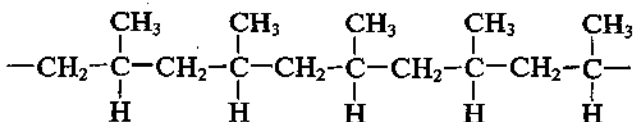
Форма и структура макромолекул полимеров. Макромолекулы полимеров могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми. *Линейные полимеры* образуются при полимеризации мономеров или линейной поликонденсации. *Разветвленные полимеры* могут образовываться как при полимеризации, так и при поликонденсации. Разветвление полимеров при полимеризации может быть вызвано передачей цепи на макромолекулу, ростом боковых цепей за счет сополимеризации и другими причинами. Разветвленные полимеры образуются при поликонденсации многофункциональных соединений, а также в результате прививки к макромолекулам боковых цепей. Прививки проводят либо путем взаимодействия полимеров с олигомерами или мономерами, либо путем физического воздействия (например, γ -облучения) на смесь полимера и мономеров. *Сетчатые полимеры* образуются в результате сшивки цепей при вулканизации, образовании термореактивных смол и т.д. Форма макромолекул влияет на структуру и свойства полимеров.

Линейные и разветвленные макромолекулы из-за способности атомов и групп вращаться вокруг одинарных связей постоянно изменяют свою пространственную форму, другими словами, имеют много конформационных структур. Это свойство обеспечивает гибкость макромолекул, которые могут изгибаться, скручиваться, распрямляться. Поэтому для линейных и разветвленных полимеров характерно *высокоэластическое состояние*, т.е. способность к обратимой деформации под действием относительно небольших внешних сил. Они также обладают *термопластическими свойствами*, т.е. способны размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении без химических превращений. При разветвлении полимеров эластические и термопластические свойства становятся менее выраженными. При образовании сетчатой структуры термопластичность теряется. По мере уменьшения длины цепей в ячейках сеток утрачивается и эластичность полимеров, например при переходе от каучука к эбониту.

Линейные макромолекулы могут иметь регулярную и нерегулярную структуру. В полимерах регулярной структуры отдельные звенья цепи повторяются в пространстве в определенном порядке. Полимеры регулярной структуры получили название *стереорегулярных*. Полимеры, отдельные звенья которых расположены в пространстве бессистемно, имеют *нерегулярную структуру*. В качестве примера приведем полипропилен нерегулярной структуры:



и полипропилен регулярной структуры:



Стереорегулярные полимеры обычно получают методом ионной полимеризации с использованием комплексных катализаторов. Стереорегулярной структурой обладает натуральный каучук, а также некоторые синтетические полимеры, например полиизобутилен, полиэтилен, полипропилен. Стереорегулярность структуры определяет тепловые и механические свойства полимеров.

Кристаллическое состояние полимеров. Большинство полимеров обычно находится в аморфном состоянии. Некоторые полимеры в определенных условиях могут иметь кристаллическую структуру. Способностью кристаллизоваться обладают стереорегулярные полимеры. Благодаря регулярной структуре и гибкости макромолекулы могут сближаться друг с другом на достаточно близкое расстояние, чтобы между ними возникли эффективные межмолекулярные взаимодействия и даже водородные связи, которые приводят к упорядочению структуры. Процесс кристаллизации полимера протекает через несколько стадий. На первой стадии возникают *пачки* — ассоциаты упорядоченно расположенных молекул. Из пачек образуются фибриллы и сферолиты. *Фибриллы* представляют собой агрегаты пачек продолговатой формы, *сферолиты* — игольчатые образования, радиально расходящиеся из одного центра. Наконец, из фибрилл и сферолитов образуются *единичные кристаллы*. Кристаллические полимеры состоят из большого числа кристаллов, между которыми находятся участки с неупорядоченной структурой (аморфные области). Поэтому такие полимеры характеризуются определенной *степенью кристалличности*. Например, степень кристалличности полиэтилена может достигать 80 %. Наиболее выражена способность к образованию кристаллов у полиолефинов, полиамидов и полиэфиров. Кристаллическое строение имеет полимер карбин. Свойства кристаллических и аморфных полимеров существенно различаются. Так, аморфные полимеры характеризуются областью температур размягчения, т.е. областью постепенного перехода из твердого состояния в жидкое, а кристаллические полимеры — температурой плавления. Некоторые полимеры образуют жидкие кристаллы.

Физические состояния аморфных полимеров. Аморфные полимеры могут находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Для определения температурных границ существования этих состояний изучают зависимость деформации полимера от температуры, на основании которой строят термомеханическую кривую (рис. 14.1).

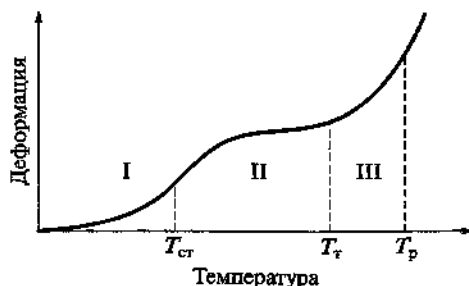


Рис. 14.1. Термомеханическая кривая полимера

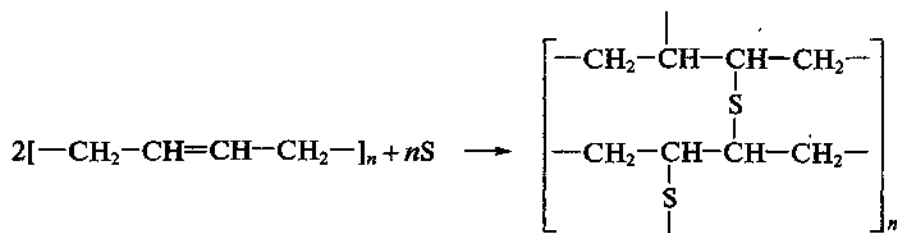
При низкой температуре полимер находится в *стеклообразном состоянии* (см. рис. 14.1, область I), в котором полимер ведет себя как упругое твердое тело. В этом состоянии отсутствует движение как всей молекулы, так и отдельных звеньев, а проявляются лишь колебания атомов около положения равновесия. При повышении температуры полимер переходит в *высокоэластическое состояние*, свойственное только высокомолекулярным соединениям (см. рис. 14.1, область II). Вещество в *высокоэластическом состоянии* способно к значительным обратимым деформациям, что обусловлено подвижностью звеньев и, соответственно, гибкостью макромолекул. Перемещение звеньев происходит не мгновенно, поэтому деформации полимеров в высокоэластическом состоянии имеют релаксационную природу, т.е. характеризуются временем установления равновесия. Высокоэластическое состояние полимеров проявляется в интервале от температуры стеклования ($T_{ст}$) до температуры текучести ($T_{г}$) (см. рис. 14.1, область II). Если температурный интервал от $T_{ст}$ до $T_{г}$ достаточно широк и захватывает обычные температуры, то такие полимеры называют *эластомерами* (*эластиками*, *каучуками*). Полимеры с узким температурным интервалом от $T_{ст}$ до $T_{г}$, смещенным в область повышенных температур, называют *пластомерами* (*пластиками*). При обычных температурах пластики находятся в стеклообразном состоянии. При температуре выше температуры текучести $T_{г}$ (см. рис. 14.1, область III) полимер переходит в вязкотекучее состояние. Повышение температуры выше $T_{р}$ ведет к деструкции, разрушению полимера. Вещество в *вязкотекучем состоянии* под действием напряжений сдвига течет как вязкая жидкость, причем деформация полимера является необратимой (пластической). Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью как отдельных звеньев, так и всей макромолекулы. При течении полимера происходит распрямление макромолекул и их сближение, приводящее к усилению межмолекулярного взаимодействия, в результате которого полимер становится жестким и течение его прекращается. Это явление, характерное только для аморфных полимеров, получило название *механического стеклования*. Его используют при формировании волокон и пленок. В вязкотекучее состояние полимер может быть также переведен путем добавления растворителей или пластификаторов, например эфиров фосфорной и фталевой кислот.

Таким образом, полимеры могут иметь линейную, разветвленную и сетчатую структуру; могут находиться в аморфном, а некоторые полимеры — в кристаллическом состоянии.

- ? 14.4. Как различаются по строению и свойствам полимеры нерегулярной и регулярной структуры?
- 14.5. Каковы различия в свойствах аморфных и кристаллических полимеров?
- 14.6. Какую информацию можно получить, анализируя термомеханическую кривую полимера (см. рис. 14.1)?

♦ § 14.3. Свойства полимеров

Химические свойства полимеров. Химические свойства зависят от состава, молекулярной массы и структуры полимеров. Полимерам свойственны реакции соединения макромолекул поперечными связями, взаимодействия функциональных групп друг с другом и с низкомолекулярными веществами, реакции деструкции. Наличие у макромолекул двойных связей и функциональных групп обуславливает повышение реакционной способности полимеров. По той же причине отдельные макромолекулы могут сшиваться поперечными связями. Примером образования поперечных связей могут быть вулканизация и перевод линейных макромолекул термореактивных полимеров в сетчатые структуры. При вулканизации происходит взаимодействие каучука с вулканизирующим агентом, обычно с серой, с образованием резины (0,5—5 % серы) или эбонита (20 % и более серы), например:



К реакциям взаимодействия функциональных групп с низкомолекулярными веществами относятся галогенирование полиолефинов, гидролиз полиакрилатов и др.

Полимеры могут подвергаться *деструкции*, т.е. разрушению под действием кислорода, света, теплоты и радиации. Нередко деструкция вызывается одновременным воздействием нескольких факторов. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса макромолекул, изменяются химические и физические свойства полимеров, в конце концов полимеры становятся непригодными для дальнейшего применения. Процесс ухудшения свойств полимеров во времени в результате деструкции макромолекул называют *старением полимеров*. Для замедления деструкции в состав полимеров вводят стабилизаторы, чаще всего антиоксиданты, т.е. ингибиторы реакции окисления (фосфиты, фенолы, ароматические амины). Стабилизация обычно обусловлена обрывом цепи при взаимодействии антиоксидантов со свободными радикалами, образующимися в процессе реакции окисления.

Механические свойства полимеров. Механические свойства определяются элементарным составом, молекулярной массой, структурой и физическим состоянием макромолекул.

Для полимеров характерны некоторые особенности, такие как высокоэластическое состояние в определенных условиях, механическое стеклование, способность термореактивных макромолекул образовывать жесткие сетчатые структуры. Механическая прочность полимеров возрастает с увеличением их молекулярной массы, при переходе от линейных к разветвленным и далее сетчатым структурам. Стереорегулярные структуры имеют более высокую прочность, чем полимеры с разупорядоченной структурой. Дальнейшее увеличение механической прочности полимеров наблюдается при их переходе в кристаллическое состояние. Например, разрывная прочность кристаллического полиэтилена на 1,5—2,0 порядка выше, чем прочность аморфного полиэтилена. Удельная прочность на единицу площади сечения кристаллических полимеров соизмерима с прочностью легированных сталей, а на единицу массы на порядок ее превышает.

Механическая прочность полимеров может быть также повышена путем добавления наполнителей, например сажи и мела, армированием волокнами, например стекловолокном (рис. 14.2).

Электрические свойства полимеров. Все вещества подразделяют на диэлектрики, полупроводники и проводники.

Диэлектрики имеют очень низкую проводимость ($\sigma < 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), которая увеличивается с повышением температуры. Под действием внешнего электрического поля происходит поляризация диэлектриков, т.е. определенная ориентация молекул. Вследствие поляризации внутри диэлектрика возникает собственное электрическое поле, которое ослабляет воздействие внеш-

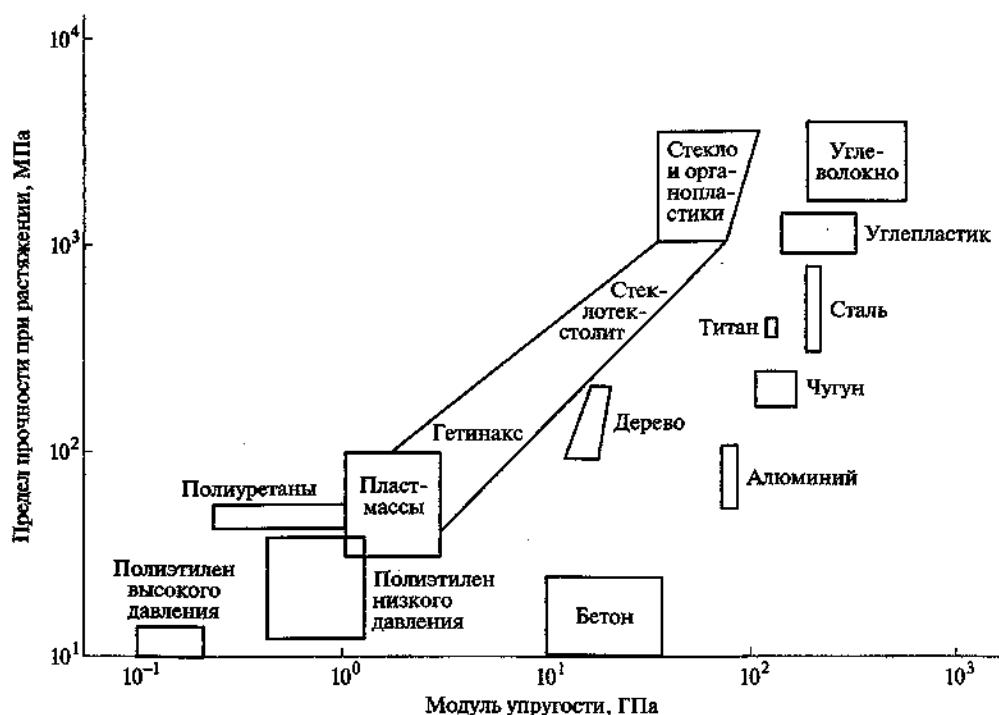


Рис. 14.2. Механические свойства различных материалов

него поля. Количественной характеристикой ослабления воздействия внешнего поля служит *диэлектрическая проницаемость*, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов в диэлектрике меньше, чем в вакууме. Вследствие поляризации в диэлектрике возникают диэлектрические потери, т. е. происходит превращение электрической энергии в тепловую. При некотором высоком напряжении внешнего электрического поля диэлектрик теряет свои электроизоляционные свойства. Это напряжение получило название *напряжения пробоя*, а отношение напряжения пробоя к толщине диэлектрика — *электрической прочности*.

Большинство полимеров относится к диэлектрикам. Их диэлектрические свойства изменяются в широком интервале и зависят от состава и структуры макромолекул. Диэлектрические свойства в значительной степени определяются наличием, характером и концентрацией полярных групп в макромолекулах. Наличие в макромолекуле галогенных, гидроксильных, карбоксильных и других полярных групп ухудшает диэлектрические свойства полимеров. Например, диэлектрическая проницаемость поливинилхлорида в 1,5 раза выше, удельное электрическое сопротивление и электрическая прочность на порядок ниже, а диэлектрические потери на два порядка выше, чем аналогичные показатели полиэтилена. Поэтому хорошими диэлектриками являются полимеры, не имеющие полярных групп, такие как фторопласт, полиэтилен, полиизобутилен, полистирол. С увеличением молекулярной массы полимера улучшаются его диэлектрические свойства. При переходе от стеклообразного к высокоэластическому и вязкотекучему состоянию возрастает удельная электрическая проводимость полимеров.

Электрическая проводимость диэлектриков обусловлена движением ионов, образующихся при деструкции полимеров, а также диссоциацией примесей, включая низкомолекулярные продукты поликонденсации, растворители, эмульгаторы, инициаторы и катализаторы полимеризации. Поэтому для улучшения диэлектрических свойств необходимо удалять примеси из полимеров.

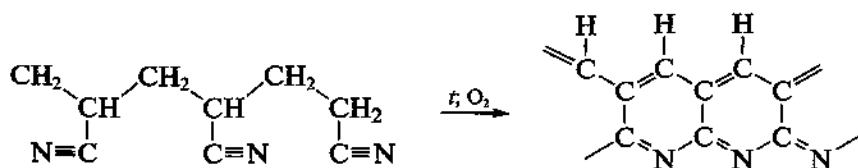
Некоторые функциональные группы, например гидроксильные, обуславливают гидрофильность полимеров. Такие полимеры поглощают воду. Наличие воды приводит к повышению электрической проводимости полимеров, поэтому гидроксильные группы стремятся связать между собой или с другими группами (реакция конденсации).

Полимерные диэлектрики широко применяют в электротехнике и радиотехнике как материалы для различных электротехнических изделий, защитных покрытий кабелей, проводов, изоляционных эмалей и лаков.

Органические полупроводники и электролиты. К *полупроводникам* относят вещества, электрическая проводимость которых лежит в пределах $10^{-10} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электрическая проводимость полупроводников возрастает с увеличением температуры и при воздействии света. Некоторые полимеры обладают полупроводниковыми свойствами. Обычно это полимеры с системой сопряженных двойных связей. Полупроводниковые свойства таких полимеров обусловлены наличием нелокализованных π -электронов сопряженных двойных связей.

В электрическом поле определенного напряжения эти электроны могут перемещаться вдоль цепи, обеспечивая перенос заряда. Примерами органи-

ческих полупроводников могут служить полиацетилен $[-CH=CH-]_n$, поливинилены $\left[\begin{array}{c} -HC=C- \\ | \\ R \end{array} \right]_n$, полинитрилы $\left[\begin{array}{c} -N=C- \\ | \\ R \end{array} \right]_n$, продукты термической обработки полиакрилонитрила



В последние годы было открыто явление резкого возрастания электрической проводимости полиацетилена, полианилина $(-C_6H_3NH_2-)_n$, полипиррола $(-C_4H_3N-)_n$ и других полимеров при их химическом или электрохимическом окислении или восстановлении. При электрохимическом окислении в состав полимера внедряются анионы (например, ClO_4^-), при восстановлении — катионы (например, Li^+). При некоторой концентрации добавок электрическая проводимость возрастает скачкообразно, например в случае полиацетилена от 10^{-6} до $10^1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Допированные ионами органические полупроводники можно применять в качестве электродных материалов аккумуляторов, пластин конденсаторов, материалов сенсоров, а в перспективе и для замены металлов (органические металлы).

Смесь некоторых полимеров, находящихся в аморфном состоянии (например, полиэтиленоксида $(-CH_2-CH_2-O-)_n$), с солями металлов (например, $LiClO_4$), обладает ионной проводимостью, поэтому такие твердые электролиты могут получить применение в аккумуляторах. Приемлемой ионной проводимостью обладают гелеобразные смеси полимера, растворителя и соли. На основе ионитов созданы наноструктурированные ионообменные мембраны, имеющие ионную проводимость. Они нашли применение в топливных элементах и электролизерах (см. § 15.2).

Таким образом, физические и химические свойства полимеров зависят от их состава и структуры.

- ? 14.7. Какой из полимеров более устойчив против старения: фторопласт или полиэтилен?
- 14.8. Электрическая проводимость какого из полимеров выше: полипропилена или поливинилхлорида?
- 14.9. Чем обусловлены полупроводниковые свойства полимеров?

♦ § 14.4. Применение полимеров

Материалы, получаемые на основе полимеров. На основе полимеров получают волокна, пленки, резины, лаки, клеи, пластмассы и композиционные материалы (композиты).

Волокна получают путем продавливания растворов или расплавов полимеров через тонкие отверстия (фильеры) в пластине с последующим затвер-

деванием. К волокнообразующим полимерам относятся полиамиды, полиакрилонитрилы и др.

Полимерные пленки получают из расплавов полимеров методом продавливания через фильеры с щелевидными отверстиями, или методом нанесения растворов полимеров на движущуюся ленту, или методом каландрования¹ полимеров. Пленки используют в качестве электроизоляционного и упаковочного материала, основы магнитных лент и т. д.

Лаки — растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях. Кроме полимеров лаки содержат вещества, повышающие пластичность (пластификаторы), растворимые красители, отвердители и др. Лаки применяют в качестве электроизоляционных покрытий, а также в качестве основы грунтовочного материала и лакокрасочных эмалей.

Клеи — композиции, способные соединять различные материалы благодаря образованию прочных связей между их поверхностями и клеевой прослойкой. Синтетические органические клеи составляют на основе мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей. В состав композиции входят отвердители, наполнители, пластификаторы и др. Клеи подразделяют на термопластические, термореактивные и резиновые.

Термопластические клеи образуют связь с поверхностью в результате затвердевания при охлаждении от температуры текучести до комнатной температуры или в результате испарения растворителя. *Термореактивные клеи* образуют связь с поверхностью в результате отвердевания (образования поперечных сшивок), *резиновые клеи* — в результате вулканизации. В качестве полимерной основы термореактивных клеев служат фенол- и мочевиноформальдегидные и эпоксидные смолы, полиуретаны, полиэферы и другие полимеры. В качестве полимерной основы термопластичных клеев выступают полиакрилы, полиамиды, поливинилацетаты, поливинилхлорид и другие полимеры. Прочность при сдвиге клеевого слоя, например, фенолоформальдегидных клеев (БФ, ВК) при температуре 20 °С лежит в пределах от 15 до 20 МПа, эпоксидных — до 36 МПа.

Пластмассы — это материалы, содержащие полимер, который при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации — в стеклообразном. Все пластмассы подразделяют на реактопласты и термопласты.

При формировании *реактопластов* происходит необратимая реакция отвердевания, заключающаяся в образовании сетчатой структуры. К реактопластам относятся материалы на основе фенолоформальдегидных, мочевиноформальдегидных, эпоксидных и других смол. *Термопласты* способны многократно переходить в вязкотекучее состояние при нагревании и стеклообразное состояние — при охлаждении. К термопластам относятся материалы на основе полиэтилена, политетрафторэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола, полиамидов и других полимеров.

Кроме полимеров в состав пластмасс входят пластификаторы, красители и наполнители. Пластификаторы (например, диоктилфталат, дибутилсебацинат, хлорированный парафин) снижают температуру стеклования и повыша-

¹ *Каландрование* — обработка полимеров на каландрах, состоящих из двух или более валков, расположенных параллельно и вращающихся навстречу друг другу.

ют текучесть полимера. Антиоксиданты замедляют деструкцию полимеров. Наполнители улучшают физико-механические свойства полимеров. В качестве наполнителей применяют порошки (графит, сажа, мел, металл и т.д.), бумагу, ткань. Особую группу пластмасс составляют композиты.

Композиционные материалы (композиты) состоят из основы (органической, полимерной, углеродной, металлической, керамической), армированной наполнителем в виде высокопрочных волокон или нитевидных кристаллов. В качестве основы используют синтетические смолы (алкидные, фенолоформальдегидные, эпоксидные и др.) и полимеры (полиамиды, фторопласты, силиконы и др.).

Армирующие волокна и кристаллы могут быть металлическими, полимерными, неорганическими (например, стеклянными, карбидными, нитридными, боридными). Армирующие наполнители в значительной степени определяют механические, теплофизические и электрические свойства полимеров. Многие композиционные полимерные материалы по прочности не уступают металлам.

Композиты на основе полимеров, армированных стекловолокном (*стеклопластики*), обладают высокой механической прочностью (прочность при разрыве 1 300—2 500 МПа) и хорошими электроизоляционными свойствами. Композиты на основе полимеров, армированных углеродными волокнами (*углепластики*), сочетают высокую прочность и вибропрочность с повышенной теплопроводностью и химической стойкостью. *Боропластики* (наполнители — борные волокна) имеют высокую прочность, твердость и низкую ползучесть.

Композиты на основе полимеров используют как конструкционные, электро- и теплоизоляционные, коррозионно-стойкие, антифрикционные материалы в автомобильной, станкостроительной, электротехнической, авиационной, радиотехнической, горнорудной промышленности, космической технике, химическом машиностроении и строительстве.

Редокситы — полимеры с окислительно-восстановительными свойствами (с редокс-группами) также находят применение.

Применение полимеров. В настоящее время широко применяют большое число различных полимеров. Физические и химические свойства некоторых термопластов приведены в табл. 14.2, 14.3.

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ — термопласт, получаемый методом радикальной полимеризации при температуре $\leq 320^\circ C$ и давлении 120—320 МПа (полиэтилен высокого давления) или при давлении ≤ 5 МПа с использованием комплексных катализаторов (полиэтилен низкого давления). Полиэтилен низкого давления имеет более высокую прочность, плотность, эластичность и температуру размягчения, чем полиэтилен высокого давления. Полиэтилен химически стоек во многих средах, но под действием окислителей стареет (см. табл. 14.3). Хороший диэлектрик (см. табл. 14.2), может эксплуатироваться в интервале температуры от -20 до $+100^\circ C$. Облучение может повысить теплоустойчивость полимера. Из полиэтилена изготавливают трубы, электротехнические изделия, детали радиоаппаратуры, изоляционные пленки и оболочки кабелей (высокочастотных, телефонных, силовых), пленки, упаковочный материал, заменители стеклотары.

Полипропилен $[-CH(CH_3)-CH_2-]_n$ — кристаллический термопласт, получаемый методом стереоспецифической полимеризации. Обладает более вы-

Таблица 14.2. Физические свойства некоторых полимеров

Свойство	Полиэтилен	Полипропилен	Полистирол	Поливинилхлорид	Полиметилметакрилат	Политетрафторэтилен
Плотность, г/см ³	0,91—0,97	0,90—0,92	1,04—1,05	1,35—1,43	1,19	2,15—2,24
Температура стеклования, °С	102—137*	160—175*	82—95	75—80	115—120	327*
Предел прочности при растяжении, МПа	7—45	24—40	40—50	40—60	≥ 78	14—29
Относительное удлинение при разрыве, %	100—1200	200—800	—	—	—	250—500
Удельное электрическое сопротивление, Ом · см	10 ¹⁷ —10 ¹⁸	10 ¹⁷	10 ¹⁴ —10 ¹⁶	10 ¹⁴ —10 ¹⁶	10 ¹¹ —10 ¹²	10 ¹⁵ —10 ¹⁸
Диэлектрическая проницаемость	2,2—2,4	—	2,5—2,6	3,5—4,5	2,8—3,5	1,9—2,2

* Температура плавления.

Таблица 14.3. Химические свойства некоторых полимеров

Свойство	Полиэтилен	Полистирол	Поливинилхлорид	Полиметилметакрилат	Силиконы	Фторопласты
Устойчивость к действию: • растворов кислот • растворов щелочей • окислителей	Стоек	Стоек в слабых растворах	Стоек	Стоек в минеральных кислотах	Стойки	Стойки
	Стоек	Стоек в слабых растворах	Стоек	Стоек	Не стойки	Стойки
	Стареет	Стоек	Стоек	Стоек	Стойки	Стойки
	Стареет	Стоек	Стоек	Стоек	Стойки	Стойки
Растворимость в углеводородах: • алифатических • ароматических	Набухает	Набухает	Не растворяется	Стоек	Растворяются	Стойки
	Набухает	Набухает	Не растворяется	Стоек	Растворяются	Стойки
	Растворяется при нагревании	Растворяется	Не растворяется	Растворяется	Растворяются	Стойки
Растворители	Бензол при нагревании	Спирты, эфиры, стирол	Тетрагидрофуран, дихлорэтан	Дихлорэтан, кетоны	Эфиры, хлоруглеводороды	Растворы некоторых комплексов

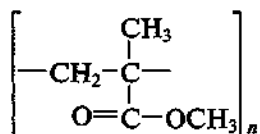
сокой термостойкостью (до 120—140 °С), чем полиэтилен. Имеет высокую механическую прочность (см. табл. 14.2), стойкость к многократным изгибам и истиранию, эластичен. Применяют для изготовления труб, пленок, аккумуляторных баков и др.

Полистирол $[-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-]_n$ — термопласт, получаемый радикальной полимеризацией стирола. Полимер стоек к действию окислителей, но неустойчив к действию сильных кислот; растворяется в ароматических растворителях (см. табл. 14.3). Полистирол обладает высокой механической прочностью и диэлектрическими свойствами (см. табл. 14.2); используется как высококачественный электроизоляционный, а также конструкционный и декоративно-отделочный материал в приборостроении, электротехнике, радиотехнике, бытовой технике. Гибкий эластичный полистирол, получаемый вытягиванием в горячем состоянии, применяют для оболочек кабелей и проводов. На основе полистирола также выпускают пенопласты.

Поливинилхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ — термопласт, получаемый полимеризацией винилхлорида; стоек к действию кислот, щелочей и окислителей (см. табл. 14.3). Растворим в циклогексаноне, тетрагидрофуране; ограничено растворим в бензоле и ацетоне; не горючий материал, механически прочный (см. табл. 14.2). Диэлектрические свойства его хуже, чем у полиэтилена. Применяется как изоляционный материал, который можно соединять сваркой. Из поливинилхлорида изготавливают грампластинки, плащи, трубы и другие предметы.

Политетрафторэтилен (фторопласт) $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ — термопласт, получаемый методом радикальной полимеризации тетрафторэтилена. Обладает исключительной химической стойкостью к кислотам, щелочам и окислителям. Прекрасный диэлектрик. Имеет очень широкий температурный интервал эксплуатации (от -270 до +260 °С). При температуре 400 °С разлагается с выделением фтора; не смачивается водой. Фторопласт используют как химически стойкий конструкционный материал в химической промышленности. Как лучший диэлектрик применяют в условиях, когда требуется сочетание электроизоляционных свойств с химической стойкостью. Кроме того, его используют для нанесения антифрикционных, гидрофобных и защитных покрытий, покрытий сковородок.

Полиметилметакрилат (плексиглаз)



это термопласт, получаемый методом полимеризации метилметакрилата. Механически прочен (см. табл. 14.2), стоек к действию кислот, атмосферостоек. Растворяется в дихлорэтане, ароматических углеводородах, кетонах, сложных эфирах. Бесцветен и оптически прозрачен. Применяется в электротехнике как конструкционный материал, а также как основа клеев.

Полиамиды — это термопласты, содержащие в основной цепи группу $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-$; например, поли-ε-капрон $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{O})-]_n$, полигексаметиленадипинамид (найлон) $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})-]_n$, по-

лидодеканамид $[-NH-(CH_2)_{11}-C(O)-]_n$ и др. Их получают как поликонденсацией, так и полимеризацией. Плотность полимеров $1,0-1,3 \text{ г/см}^3$. Характеризуются высокой прочностью, износостойкостью, диэлектрическими свойствами. Устойчивы в маслах, бензине, разбавленных кислотах и концентрированных щелочах. Применяются для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.

Полиуретаны — это термопласты, содержащие в основной цепи группу $-NHCO(O)-$, а также эфирные, карбаматные и другие группы. Получают взаимодействием изоцианатов (соединений, содержащих одну или несколько NCO-групп) с полиспиртами, например с гликолями и глицерином. Устойчивы к действию разбавленных минеральных кислот и щелочей, масел и алифатических углеводородов. Выпускаются в виде пенополиуретанов (поролонов), эластомеров; входят в состав лаков, клеев, герметиков. Используются для тепло- и электроизоляции, в качестве фильтров и упаковочного материала, для изготовления обуви, искусственной кожи, резинотехнических изделий.

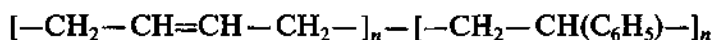
Полиэфиры — это полимеры, которые имеют общую формулу $[-R-O-]_n$ или $[-(O)C-R-COO-R'-O-]_n$. Получают либо полимеризацией циклических оксидов, например этиленоксида, лактонов (сложных эфиров оксикислот), либо поликонденсацией гликолей, диэфиров и других соединений. Алифатические полиэфиры устойчивы к действию растворов щелочей, ароматические — также к действию растворов минеральных кислот и солей. Применяются в производстве волокон, лаков и эмалей, пленок, коагулянтов и флотореагентов, компонентов гидравлических жидкостей и др.

Синтетические каучуки (эластомеры) получают эмульсионной или стереоспецифической полимеризацией. При вулканизации превращаются в резину, для которой характерна высокая эластичность. Промышленность выпускает большое число различных синтетических каучуков, свойства которых зависят от типа мономеров. Многие каучуки получают совместной полимеризацией двух и более мономеров. Различают синтетические каучуки общего и специального назначения.

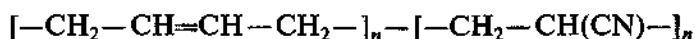
К каучукам общего назначения относят бутадиеновый



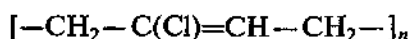
и бутадиенстирольный



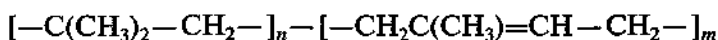
Резины на их основе используют в изделиях массового назначения (шины, защитные оболочки кабелей и проводов, ленты и т. д.). Из этих каучуков также получают эбонит, широко используемый в электротехнике. Резины, получаемые из каучуков специального назначения, кроме эластичности характеризуются некоторыми специальными свойствами. Например, бензо- и маслостойкостью отличается бутадиеннитрильный каучук



бензо-, масло- и теплостойкостью, негорючестью — хлоропреновый каучук

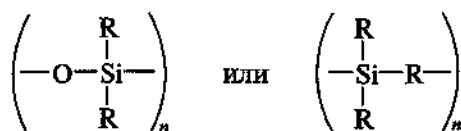


износостойкостью (полиуретановый и др.), тепло-, свето-, озоностойкостью — бутилкаучук



К наиболее широко применяемым относятся бутадиенстирольный (более 40 %), бутадиеновый (13 %), изопреновый (7 %), хлоропреновый (9,5 %) каучуки и бутилкаучук (5 %). Основная доля каучуков (60—70 %) идет на производство шин, около 4 % — на изготовление обуви.

Кремнийорганические полимеры (силиконы) содержат атомы кремния в элементарных звеньях макромолекул, например:



Большой вклад в разработку кремнийорганических полимеров внес российский ученый К. А. Андрианов. Характерной особенностью этих полимеров является высокая тепло- и морозостойкость, эластичность. Силиконы не стойки к действию щелочей и растворяются во многих ароматических и алифатических растворителях (см. табл. 14.3). Кремнийорганические полимеры используют для получения лаков, клеев, пластмасс и резины. Кремнийорганические каучуки $[-Si(R_2)-O-]_n$, например диметилсилоксановый и метилвинилсилоксановый, имеют плотность 0,96—0,98 г/см³, температуру стеклования 130 °С. Растворимы в углеводородах, галогенуглеводородах, эфирах. Вулканизируются с помощью органических пероксидов. Резины могут эксплуатироваться при температуре от -90 до +300 °С, обладают атмосферостойкостью, высокими электроизоляционными свойствами (удельное электрическое сопротивление 10¹⁵—10¹⁶ Ом·см). Применяются для изготовления изделий, работающих в условиях большого перепада температур, например для защитных покрытий космических аппаратов и т. д.

Феноло- и аминоформальдегидные смолы получают поликонденсацией формальдегида с фенолом или аминами (см. § 14.2). Это — термореактивные полимеры, у которых в результате образования поперечных связей формируется сетчатая пространственная структура, которую невозможно превратить в линейную структуру, т. е. процесс идет необратимо. Их используют как основу клеев, лаков, ионитов, пластмасс.

Пластмассы на основе фенолоформальдегидных смол получили название фенопластов, на основе мочевиноформальдегидных смол — аминопластов. Наполнителями фенопластов и аминопластов служит бумага или картон (гетинакс), ткань (текстолит), древесина, кварцевая и слюдяная мука и др. Фенопласты стойки к действию воды, растворов кислот, солей и оснований, органических растворителей, трудно горючи, атмосферостойки и являются хорошими диэлектриками. Используются в производстве печатных плат, корпусов электро- и радиотехнических изделий, фольгированных диэлектриков. Аминопласты характеризуются высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствами, устойчивы к действию света и ультрафиолетовых лучей, не горючи, стойки к действию слабых кислот и оснований и многих рас-

творителей. Они могут быть окрашены в любые цвета. Применяются для изготовления электротехнических изделий (корпусов приборов и аппаратов, выключателей, плафонов, тепло- и звукоизоляционных материалов и др.).

В настоящее время около $\frac{1}{3}$ всех пластмасс применяется в электротехнике, электронике и машиностроении, $\frac{1}{4}$ — в строительстве и примерно $\frac{1}{5}$ — для упаковки. Растущий интерес к полимерам можно показать на примере автомобилестроения. Например, масса используемых полимерных материалов возросла от 32 кг у ВАЗ-2101 до 76 кг у ВАЗ-2108. За рубежом средняя масса пластмасс составляет 75—120 кг на автомашину.

Таким образом, полимеры находят чрезвычайно широкое применение в виде пластмасс и композитов, волокон, клеев и лаков, причем масштабы и области их использования постоянно возрастают.

- ? 14.10.** Какие полимерные материалы используют для производства подземных трубопроводов, оболочек кабелей и различных пленок?
- 14.11.** Какие полимеры используют в качестве диэлектриков в электротехнике?
- 14.12.** Какие полимеры входят в состав антифрикционных материалов?
- 14.13.** Какие виды полимеров используют при изготовлении автомобилей?

При рассмотрении законов химии, химических реакций и свойств различных веществ особое внимание было обращено на токсичность некоторых веществ, на возможные экологические последствия тех или иных процессов. Однако это были в основном разрозненные сведения. Представляется целесообразным в сжатой форме представить основные взаимосвязи химических реакций и экологии, потенциальные и реальные вредные последствия химических процессов, используемых в различных областях техники, а также возможности химии в решении экологических проблем общества. Об актуальности экологических проблем и неотложной необходимости их решения очень точно сказал В. Федоров:

Земли не вечна благодать,
Когда далекого потомка
Тыпустишь по миру с котомкой,
Ей будет нечего подать.

♦ § 15.1. Некоторые экологические проблемы общества

Загрязнение окружающей среды. Научно-технический прогресс, улучшая качество жизни человека, одновременно порождает проблемы, в том числе экологические. В результате деятельности человека в окружающую среду попадает большое число вредных веществ. К наиболее токсичным относятся тяжелые металлы (кадмий, ртуть, свинец), бериллий и неметаллы 15—17-й групп Периодической системы Д. И. Менделеева (рис. 15.1). К токсичным металлам также относятся ванадий, литий, все радиоактивные металлы. Наиболее опасными из них являются бериллий, ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, сурьма, теллур и радиоактивные металлы. Токсичные элементы принимают участие в природном кругообороте (рис. 15.2), заканчивающемся на животных и человеке, в организме которых эти элементы могут накапливаться. К группе опасных элементов нужно отнести фтор и хлор из-за их токсичности и газообразного состояния при обычных условиях. Кроме того, хлор реагирует со многими веществами с образованием очень токсичных соединений, например диоксинов (см. § 13.3). Деятельность человека порождает также большое число токсичных неорганических и органических соединений, попадающих в окружающую среду, например полихлорфенилы, полициклические ароматические углеводороды (см. § 13.3) и др.

ных, например соединений фосфора — на 7,4 млн т, свинца — на 5,7 млн т, урана — на 230 тыс. т, мышьяка — на 190 тыс. т, ртути — на 79 тыс. т.

Электростанции, транспорт и предприятия выбрасывают в атмосферу огромное количество вредных веществ, причем выброс этих веществ постоянно растет. Поступающие в атмосферу вещества взаимодействуют с окружающей средой не только в месте выброса, но и в районах, куда они переносятся в виде газа, капелек жидкости и твердых частиц воздушными течениями. За последние годы во многих районах земного шара выпадают дожди, pH которых значительно ниже 7 (кислотные дожди).

Антропогенные выбросы в атмосферу усилили негативные экологические последствия планетарного масштаба, например парниковый эффект. С развитием атомной энергетики появилась опасность радиоактивного заражения больших территорий, как это произошло в результате Чернобыльской аварии и аварии в Фукусиме.

Большое количество вредных компонентов сбрасывается в водные бассейны. Основными причинами загрязнения гидросферы является сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод промышленными, коммунальными и сельскохозяйственными предприятиями. Реки и моря загрязняются токсичными металлами, поверхностно-активными веществами, нефтепродуктами и т.д. Расход чистой воды на Земле составляет около 40 % речных стоков. Если сохранятся существующие темпы загрязнения водных бассейнов, то после 2015 г. все мировые ресурсы пресных вод могут оказаться исчерпанными.

Ущерб, наносимый загрязнением окружающей среды, огромен. Поэтому экологические проблемы находятся в центре внимания человечества. Этот вопрос рассматривался на мировом форуме в Рио-де-Жанейро, принявшем декларацию о необходимости устойчивого (без кризисов) развития человечества на Земле, и других мировых конгрессах, например в Киото.

Роль химии в решении экологических проблем. Химические процессы оказывают существенное влияние на экологию. Подавляющее большинство вредных выбросов электростанций, транспорта, промышленных и сельскохозяйственных предприятий являются продуктами различных химических реакций: окисления (горения), восстановления, разложения и т.п. Понимание специалистами этих реакций способствует принятию правильных решений по снижению или полному устранению вредных последствий.

Источником вредных воздействий на природу является химическая промышленность. В настоящее время в окружающую среду поступает около 3 миллионов новых химических соединений, к которым природа не приспособлена. Следует, однако, отметить, что использование достижений химии является важным условием решения экологических проблем. Химическая промышленность производит ряд реагентов, адсорбентов, ионообменных смол и других веществ, без которых невозможна очистка сточных вод и других выбросов.

Важнейшей задачей химической промышленности является повышение степени комплексного использования исходного сырья. На основе знания законов химии удастся решить многие экологические задачи не только в химической, но и в других отраслях промышленности. Наиболее перспективный подход к решению экологических проблем заключается в создании безвредных и безотходных процессов.

Таким образом, воздействие человека на литосферу, гидросферу и атмосферу приняло планетарный характер. В связи с этим необходимы адекватные меры по предотвращению экологических катастроф глобального масштаба.

- ? 15.1. Концентрация растворенного соединения кадмия (ПДК 10^{-2} мг/л) в сточной воде составляет 10 ммоль/л. Во сколько раз необходимо разбавить воду, чтобы ее можно было сливать в канализацию?
- 15.2. Приведите источники и охарактеризуйте механизм появления серной кислоты в атмосфере.
- 15.3. Чем вызван парниковый эффект? Какие способы устранения парникового эффекта вы можете предложить?

♦ § 15.2. Химические аспекты охраны воздушного бассейна

Выбросы вредных веществ в атмосферу. Основные антропогенные атмосферные выбросы вредных веществ вызваны сжиганием органического топлива на электростанциях, в котельных, промышленных печах и двигателях внутреннего сгорания, а также переработкой руд и получением различных химических продуктов.

Суммарные антропогенные выбросы на нашей планете в 1990-е гг. составляли (т/год): пыль и сажа $(8-16) \cdot 10^8$, оксиды углерода $(2-3) \cdot 10^8$, оксиды серы $(8-15) \cdot 10^7$, оксиды азота $(4-8,5) \cdot 10^7$.

Кроме того, в атмосферу поступают углеводороды, свинец, ртуть, мышьяк, летучие химические реагенты и продукты, радиоактивные изотопы. Особенно высокий уровень загрязнений наблюдается в крупных городах, в атмосфере которых содержатся оксиды CO, NO_x, SO_x (см. табл. 4.3), твердые частицы и другие вещества. Основная часть выбросов (до 21 %) поступает от тепловых электростанций (ТЭС), предприятий металлургии, нефтедобычи и нефтепе-

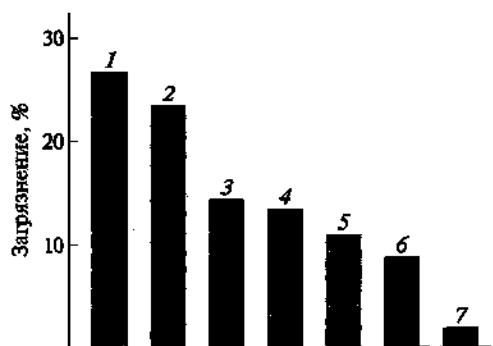


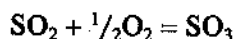
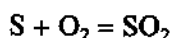
Рис. 15.3. Загрязнение атмосферы предприятиями различных отраслей в России в 1990-е гг.:

1 — теплоэнергетика; 2 — черная металлургия; 3 — нефтедобыча и нефтепереработка; 4 — автотранспорт; 5 — цветная металлургия; 6 — промышленность строительных материалов; 7 — химическая промышленность

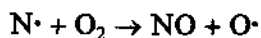
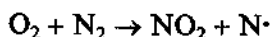
переработки, автотранспорта (рис. 15.3). Значительная часть вредных атмосферных выбросов обусловлена горением топлива.

Продукты горения топлива определяются его составом и условиями сжигания. При горении топлива на электростанциях, в промышленных печах, двигателях внутреннего сгорания и других установках всегда образуются H_2O , CO_2 и CO . Соотношение между CO_2 и CO в продуктах горения зависит от ряда факторов и прежде всего от соотношения топлива и воздуха. Если подача воздуха недостаточная, топливо сгорает не полностью, в продуктах горения увеличивается доля CO и сажи, при этом КПД использования топлива понижается. В то же время большой избыток воздуха ухудшает эффективность работы установок, так как при этом необходимы дополнительные затраты теплоты на подогрев воздуха. Температура топливно-воздушной смеси на некоторых участках может упасть ниже температуры воспламенения топлива, в результате часть топлива не успеет сгореть. Поэтому должно соблюдаться оптимальное соотношение между топливом и воздухом. Лучше всего контролировать это соотношение по содержанию оксидов CO и CO_2 в продуктах горения.

Кроме паров воды и оксидов углерода продукты горения топлива содержат оксиды серы и азота, азот, непрореагировавший кислород и другие вещества. Оксиды серы образуются по реакциям окисления серы:

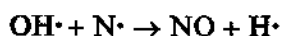


и соединений, содержащих серу, а также в результате разложения сульфидных соединений. Основная часть оксидов азота поступает в атмосферу от автотранспорта и тепловых электростанций. Оксиды азота образуются за счет окисления азота воздуха, а также азота топлива. Реакции протекают по цепному механизму (см. § 7.3), например, по схеме



Атомарный и молекулярный кислород образуют токсичный озон O_3 (см. § 7.4).

В реакции окисления принимают участие радикалы, образующиеся при окислении или разложении топлива, например $\bullet\text{CH}$:



Химические процессы ускоряются под действием солнечных лучей (см. § 7.4).

Продукты горения топлива содержат также углеводороды, в частности бенз(а)пирен $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, обладающий канцерогенными свойствами. В продуктах горения твердого топлива и мазута присутствует значительная доля твердых веществ: золы, сажи и др.

Количество и состав продуктов горения зависят от состава исходного топлива и условий горения (табл. 15.1).

Таблица 15.1. Годовые выбросы (тыс. т) тепловой электростанции мощностью 1 000 МВт

Выброс	Топливо		
	Газ	Мазут*	Уголь**
SO ₂	0,01	52,66	139,00
NO _x	12,08	21,70	20,88
CO	Незначительные	0,08	0,21
Твердые частицы	0,46	0,73	4,49

* Содержание в мазуте золы — 0,05 мас.%, серы — 1,6 мас. %.

** Содержание в угле золы — 9 мас.%, серы — 3,5 мас. %.

Как следует из данных табл. 15.1, при сжигании мазута и угля основными вредными выбросами являются оксиды серы и азота, при сжигании газа — оксиды азота. Кроме того, среди вредных выбросов электростанций, работающих на угле, могут быть ртуть, бериллий, свинец, кадмий, уран, хром, сурьма, ванадий, марганец и другие экологически опасные элементы. В последние годы получили развитие парогазовые электростанции, которые имеют более высокий КПД и представляют меньшую экологическую опасность по сравнению с традиционными ТЭС.

На долю энергетики приходится более 70 % всех выбросов оксидов серы и более 40 % выбросов оксидов азота. Существенное загрязнение атмосферы связано с работой транспорта. В среднем автомобиль выбрасывает в атмосферу (кг/год): монооксид углерода — 135, оксиды азота — 25, углеводороды — 20, оксиды серы — 4, твердые частицы — 1,2.

В настоящее время в мире эксплуатируется более 1 миллиарда автомобилей и число их непрерывно растет, соответственно, растут и вредные выбросы в атмосферу. В крупных городах транспорт выходит на первое место по доле вредных выбросов в атмосферу. В некоторых городах возникает особое явление, называемое смогом, заключающееся в накоплении в слабо циркулирующем воздухе вредных выбросов транспорта и предприятий и продуктов, образующихся при пожарах и фотохимических воздействиях (см. § 7.4).

В настоящее время антропогенные выбросы в атмосферу оказывают влияние не только на окружающую среду, но и на целые континенты и даже на климат Земли. К числу таких глобальных последствий относятся парниковый эффект, кислотные дожди и, возможно, разрушение озонового слоя (см. § 7.4).

Кислотные дожди. В атмосфере образуются сернистая кислота H₂SO₃ и серная кислота H₂SO₄ при взаимодействии оксидов серы с водой:



а также азотная кислота в результате реакции оксида NO₂ с водой:



Кислоты в виде мелких капель (0,1 — 1,0 мкм) переносятся на большие расстояния, иногда на сотни километров, и выпадают в виде кислотных дождей ($\text{pH} < 5,6$; иногда до $\text{pH} 4$). Попадая в почву, вода нейтрализуется за счет ионного обмена. Вода с низким значением pH может растворять соединения токсичных тяжелых металлов, а при недостаточной обменной емкости почвы подкисляет ее, что снижает урожай и вредит лесам.

Происходит заметное подкисление озер и прудов, которые становятся мертвыми. Кислотные дожди также вызывают коррозию металлов и разрушение мраморных и известковых конструкций и произведений искусства.

Парниковый эффект. В последние годы наблюдается повышение средней температуры на Земле. При повышении температуры на 2,5 — 3,5 градуса значительно ускорится таяние ледников и льда мерзлоты полярных регионов Земли, что может привести к заметному повышению уровня Мирового океана, размораживанию мерзлой земли некоторых районов, появлению пустынь в новых регионах и другим последствиям. Одной из причин повышения температуры Земли признают парниковый эффект, вызванный увеличением концентрации диоксида углерода в атмосфере из-за возрастания темпов сжигания органического топлива (рис. 15.4).

Диоксид углерода прозрачен для солнечного света, но не пропускает в атмосферу инфракрасное излучение Земли, т. е. ведет себя подобно полиэтиленовой пленке в парнике (рис. 15.5, а). Аналогично диоксиду углерода, на инфракрасное тепловое излучение воздействуют метан и другие углеводороды, которые поступают в атмосферу при добыче и переработке нефти и газа, а также из газовых криогидратов (клатратов) при таянии ледников (см. § 4.4). До некоторой степени парниковый эффект компенсируется образованием аэрозолей твердых и жидких частиц, выбрасываемых в атмосферу в результате природных процессов и жизнедеятельности человека. Аэрозоли снижают способность атмосферы пропускать солнечный свет (см. рис. 15.5, б) и, следовательно, снижают среднюю температуру земной поверхности. Тем не менее человечеству необходимо снизить поступление диоксида углерода в атмосферу.

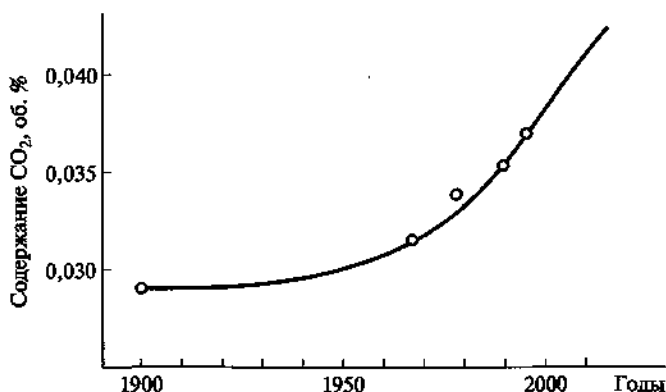


Рис. 15.4. Возрастание концентрации CO_2 в атмосфере

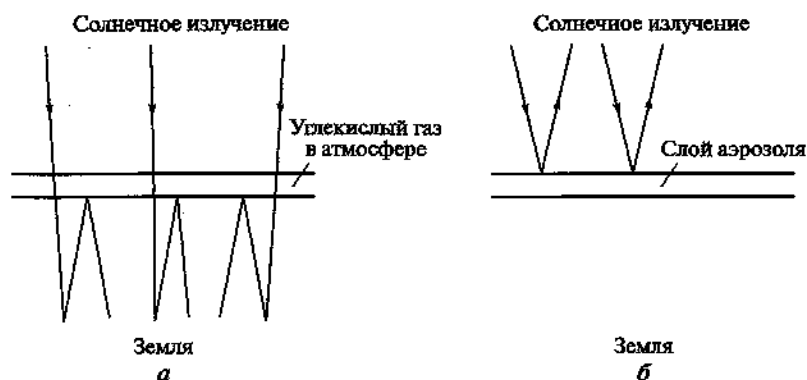


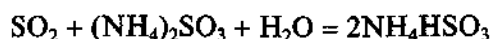
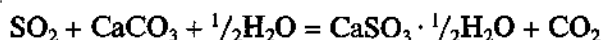
Рис. 15.5. Влияние углекислого газа (а) и аэрозолей (б) на прохождение и отражение солнечных и инфракрасных лучей

Защита воздушного бассейна от загрязнений. Это — одна из важных и сложных задач, стоящих перед человечеством. Решение этой задачи осуществляют по трем направлениям:

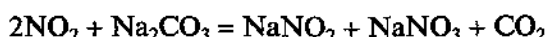
- 1) обезвреживание выбросов;
- 2) изменение состава топлива;
- 3) разработка новых методов преобразования энергии и новых технологий.

На настоящем этапе работы ведут по первому направлению. Тепловые электростанции оборудуют высокими трубами для рассеивания выбросов в более высокие слои атмосферы. Электростанции и металлургические заводы имеют золоуловители для удаления золы из продуктов горения, фильтры и адсорберы для сорбции некоторых газов и твердых частиц.

Оксиды серы и азота, имеющие кислотный характер, нейтрализуют веществами основного характера. Для нейтрализации оксида серы(IV) используют известь, известняк, оксид магния и другие вещества:

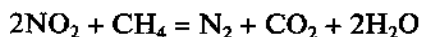


Оксиды азота нейтрализуют известью, содой, аммиаком и другими веществами:

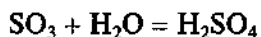


Оксиды азота обезвреживают также методом каталитического восстановления, например:





Диоксид серы и монооксид углерода можно окислить на катализаторах:



Для окисления монооксида углерода и восстановления оксидов азота, содержащихся в выхлопах автомобилей, предложены катализаторы, которые можно устанавливать в выхлопных трубах. Они представляют собой пористую насадку с катализатором, например платиной или палладием и родием. Газовые выбросы можно также очищать методом адсорбции (см. § 6.3) на активированном угле, силикагелях, цеолитах (см. § 12.4) и других адсорбентах.

Обезвреживание продуктов горения и выбросов металлургических заводов весьма дорого, и в будущем, по-видимому, будут применять другие методы защиты воздушного бассейна.

В настоящее время ученые разрабатывают энергохимические методы использования топлива. Сущность этих методов заключается в предварительной химической переработке топлива, очистке его от серы и разделении на фракции. Одни фракции могут служить ценным сырьем для химической промышленности, другие фракции — топливом для электростанций. Очищенное топливо при горении будет давать значительно меньше вредных для окружающей среды выбросов.

Наиболее кардинальным решением проблемы защиты воздушного бассейна является применение более эффективных способов генерации электроэнергии, например в парогазовых комбинированных установках, разработка новых методов преобразования энергии и новых машин, обеспечивающих безвредные выбросы, а также применение менее вредных веществ. Так, например, происходит замена галогенсодержащих хладонов на новые соединения, не разрушающие озоновый слой в верхних слоях атмосферы. Существенного уменьшения загрязнения воздушного бассейна можно достичь, если осуществить идеи водородной энергетики.

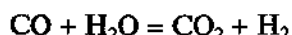
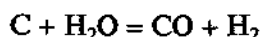
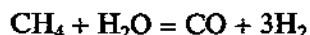
Водородная энергетика. В настоящее время разрабатывают энергетические системы, в которых передача и распределение энергии будут осуществляться с помощью водорода. Применение водорода значительно снизит уровень загрязнения атмосферы, так как при его окислении образуется безвредный продукт — вода.

Природные запасы соединений водорода огромны. Водород легко вступает в химические реакции, при его окислении выделяется большое количество теплоты. Поэтому водород может найти широкое применение в промышленности и быту, для синтеза различных соединений, для обеспечения освещения, отопления и охлаждения, для приготовления пищи и получения электроэнергии с помощью электрохимических генераторов.

Водородная энергетическая система будет иметь установки для получения и хранения водорода, подсистемы его передачи и распределения, установки для его использования. Существует большое число способов получения водорода. Наиболее широко в настоящее время применяют пароводяную конвер-

сию метана и электролиз. В перспективе при разработке термоядерных реакторов может стать экономически целесообразным получение водорода термохимическим разложением воды. Таким образом, водородную энергетическую систему с учетом различных способов получения водорода и путей его использования можно представить схемой, приведенной на рис. 15.6.

Водород можно получить за счет пароводяной конверсии метана или угля:



При этом водород, используемый для некоторых целей, необходимо отделить от диоксида углерода и других продуктов конверсии. Одним из методов получения водорода в будущем рассматривают электролиз на атомных, солнечных и ветровых электростанциях. Кроме водорода выделяется и кислород, который также может быть использован в промышленности и быту. Кроме электролитического рассматривают и фотохимические методы получения водорода.

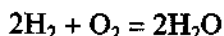
Термохимический метод получения водорода особенно перспективен при разработке термоядерных энергоустановок. Для применения этого метода необходимо решить задачу разделения водорода и кислорода. Большой интерес вызывает фотохимический способ разложения воды с использованием био-



Рис. 15.6. Водородная энергетическая система

логических катализаторов. Разработаны способы хранения водорода, связанного в виде гидридов и в нанотрубках.

Электрохимическая энергетика. Новое направление в энергетике — электрохимическая энергетика включает в себя генерацию и накопление электрической энергии. Генерация электроэнергии происходит в устройствах, называемых топливными элементами, принцип работы которых описан в § 9.6. К настоящему времени разработано пять основных типов топливных элементов (табл. 15.2). Токообразующей реакцией в большинстве топливных элементов служит окисление водорода:



В топливных элементах с щелочным электролитом могут быть использованы только чистые водород и кислород, поэтому они пока нашли применение только в космосе. В остальных топливных элементах на анод можно подавать как чистый, так и технический водород, а также смесь H_2 , CO_2 и H_2O . Для всех топливных элементов вредными примесями, отравляющими катализаторы, являются соединения серы, в низко- и среднетемпературном топливных элементах ($t \leq 200^\circ\text{C}$) — также оксид углерода(II). В последние годы разрабатывают топливные элементы с прямым окислением метанола, который подают на анод. На катоде топливного элемента восстанавливается кислород воздуха.

Для непрерывной работы топливного элемента необходимо обеспечить подачу реагентов, отвод продуктов реакции и теплоты, а также функционирование системы автоматики. Батарея топливного элемента и вспомогательные устройства составляют электрохимический генератор, который в свою очередь входит в электрохимическую энергоустановку (рис. 15.7), включающую блок переработки топлива, инвертор постоянного тока в переменный, устройства использования теплоты либо для теплоснабжения, либо для дополнительной выработки электроэнергии в конечном цикле, состоящем из газовой или паровой турбины или парогазовой системы. В качестве исходного топлива может служить природный газ или уголь. Природный газ подвергают конверсии водяным паром:

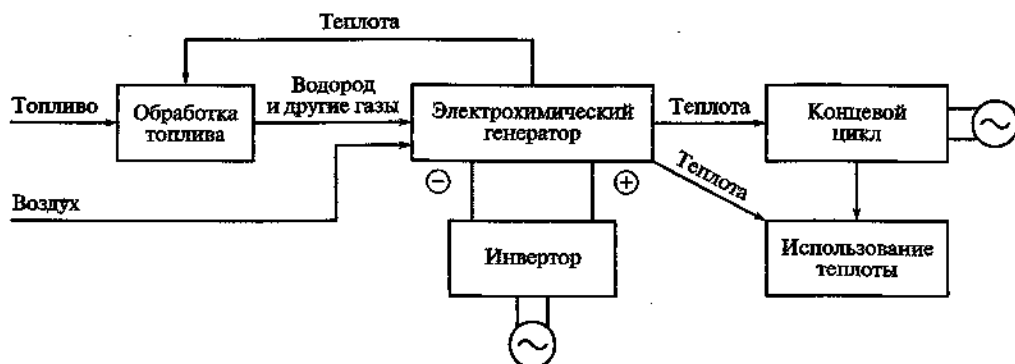
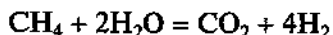


Рис. 15.7. Блок-схема электрохимической энергоустановки

Таблица 15.2. Основные виды топливных элементов

Топливный элемент	Рабочая температура, °С	Электролит	Материал		Плотность мощности, Вт/см ²
			анода	катода	
С щелочным электролитом	80—95	Раствор КОН в матрице	Ni + Pt	Ni + Pt	0,16—0,20
С твердолопимерным электролитом	90	Ионообменная мембрана	Графит + Pt/Ru	Графит + Pt	0,20—0,40
С фосфорнокислым электролитом	200	98%-я H ₃ PO ₄	Графит + Pt	Графит + Pt	0,14—0,16
С расплавленным карбонатным электролитом	650	Li ₂ CO ₃ + Na ₂ CO ₃	Ni + Cr	NiO	0,16—0,20
С твердооксидным электролитом	900—1000	ZrO ₂ + Y ₂ O ₃	Ni + ZrO ₂	La _x Sr _{1-x} MnO ₃	0,20—0,25

Уголь газифицируют либо обработкой водяным паром, либо термическим пиролизом. Продукты переработки угля после очистки от вредных примесей далее будут поступать в топливные элементы.

В электрохимической энергоустановке можно также использовать биогаз, получаемый из отходов лесной промышленности, сельского хозяйства и т. д.

В топливных элементах окислитель и топливо пространственно разделены, поэтому даже при высоких температурах образуется значительно меньше оксидов азота и монооксида углерода, чем в тепловых машинах. Выброс вредных компонентов из электрохимических энергоустановок на 1,5—2 порядка ниже, чем из тепловых машин. Это — главное преимущество электрохимических энергоустановок. Их можно устанавливать непосредственно около потребителя. Важным достоинством электрохимических энергоустановок также является высокий КПД, который в 1,5—2 раза выше КПД тепловых машин. При этом КПД электрохимических энергоустановок относительно мало зависит от их мощности и нагрузки.

В настоящее время созданы установки мощностью от 10 кВт до 11 МВт, некоторые из них уже находятся на стадии коммерческой реализации. На первых порах эти установки будут применять для автономного энергоснабжения отдаленных районов, отдельных островов, поселков, отдельных жилых и промышленных зданий, торговых и спортивных центров и т. д. Позднее по мере удешевления и увеличения срока службы они найдут применение и для централизованной генерации электроэнергии. Ожидают, что к 2020 г. они будут генерировать до 10 %, а к 2030 г. — до 25—30 % всей электроэнергии.

Проблема химических источников тока для электромобиля. Одним из наиболее кардинальных решений проблемы снижения вредных выбросов транспортных устройств является замена двигателя внутреннего сгорания на экологически чистые устройства и прежде всего на батареи аккумуляторов (см. гл. 9) или на электрохимические энергоустановки. К батареям аккумуляторов для электромобиля предъявляют требования высокой удельной энергии и мощности на единицу массы и объема, продолжительного срока службы, экологической чистоты, простоты обслуживания, быстрого заряда и невысокой стоимости. Традиционные аккумуляторы удовлетворяют не всем указанным требованиям. Так, свинцовые аккумуляторы слишком тяжелые, они обеспечивают пробег электромобиля без подзарядки при скорости 60 км/ч не более 70—90 км. Поэтому такие электромобили можно использовать лишь для внутригородских перевозок продуктов и промышленных товаров и доставки почты.

Новые аккумуляторы (см. гл. 9), такие как, например, литиевый с неводным электролитом, обеспечивают пробег электромобиля без подзарядки 150—300 км. По мере совершенствования аккумуляторов интерес к электромобилям в мире возрастает. В настоящее время большой интерес вызывают гибридные электромобили, включающие двигатель внутреннего сгорания и батареи тяговых аккумуляторов. В последние годы разработаны относительно недорогие литий-ионные аккумуляторы с катодами на основе феррофосфата лития (см. гл. 9).

В другом типе разрабатываемых электромобилей применяют электрохимические энергоустановки на основе топливных элементов, работающих на водороде и метаноле. В настоящее время испытывают большое число демон-

страционных электробусов и электромобилей на основе топливных элементов с твердополимерными электролитами (см. табл. 15.2). Основная задача, стоящая перед разработчиками, — снижение стоимости и увеличение срока службы энергоустановок.

Таким образом, в настоящее время тепловые электростанции, двигатели внутреннего сгорания, металлургические и другие заводы выбрасывают в атмосферу огромное количество вредных газов и прежде всего оксидов азота, серы и углерода. Принимаются меры по снижению объемов этих выбросов и их нейтрализации, однако эти меры недостаточно эффективны. Более перспективные направления — создание новых технологий и устройств, например развитие водородной и электрохимической энергетики и создание электромобиля.

- ?** 15.4. Рассчитайте годовую потребность в гидроксиде кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для нейтрализации диоксида серы SO_2 на ТЭС мощностью 1000 МВт, работающей на мазуте (см. табл. 15.1).
- 15.5. В газовых выбросах обнаружены диоксид серы, углеводороды, фенол и пары ртути. Предложите методы очистки газа от этих вредных компонентов.
- 15.6. Рассмотрите методы обезвреживания газовых выбросов ТЭС. Напишите уравнения протекающих при этом реакций.
- 15.7. Рассчитайте время, в течение которого электромобиль мощностью 40 кВт может двигаться, работая на метанольном топливном элементе с КПД 60 % при начальном запасе метанола 50 кг.

♦ § 15.3. Химические аспекты охраны водного бассейна

Характеристики сточных вод. *Сточные воды* — это воды, которые были использованы на производственные или бытовые нужды и в результате получили загрязнения, изменившие их свойства. Сточные воды подлежат очистке или удалению с данного объекта или населенного пункта. Состав сточных вод отличается исключительным разнообразием и зависит от типа производства. В сточных водах могут содержаться токсичные вещества, такие как цианиды, соединения мышьяка, селена, ртути, свинца, кадмия и др. Наибольшее количество примесей имеют воды химической, горно-металлургической, целлюлозно-бумажной, нефте- и углеперерабатывающей отраслей промышленности. Сточные воды содержат кислоты или щелочи, соли, нефтепродукты, продукты переработки углей и т. п. На производство 1 кВт · ч электроэнергии требуется 200—400 л воды. Для работы теплоэлектроцентрали мощностью 1000 МВт необходимо 1,2—1,6 км³ воды в год, а для работы атомной электростанции такой же мощности — 3 км³ в год. На станциях большой мощности в сутки сбрасывают 1000 т и более воды, загрязненной примесями.

В зависимости от назначения исходной воды сточные воды можно разделить на следующие основные виды:

- реакционные воды, в которых вода является продуктом реакции;
- исходные воды, содержащиеся в сырье или реагентах, например воды углей;

- маточные водные растворы, образующиеся в результате протекания реакций в водных средах;
- промывные воды, образующиеся после промывки сырья, продуктов реакции и оборудования;
- охлаждающие воды, используемые для охлаждения аппаратов и продуктов.

Загрязненность разных видов вод существенно отличается. Так, охлаждающие воды, как правило, мало загрязнены. Поэтому для каждого вида вод применяют свой метод очистки.

Хотя сточные воды существенно отличаются по составу, все примеси этих вод можно разделить на группы. В зависимости от размера частиц примеси можно разделить на грубодисперсные, коллоидные и истинно растворенные. Последние в свою очередь подразделяют на примеси ионного и молекулярного характера.

В зависимости от pH сточные воды могут быть щелочные, кислые или нейтральные.

Сточные воды характеризуются рядом технологических показателей, таких как содержание нерастворимых и растворимых примесей, БПК (см. § 12.3), окисляемость, pH, жесткость, кислотность, общее содержание солей и др.

Методы очистки сточных вод. Состав сточных вод весьма разнообразен, поэтому разнообразны и методы их очистки. Все методы воздействия на примеси можно разделить на две группы: деструктивные и регенеративные. При *деструктивных методах* примеси разрушают и выводят из воды в виде газов, либо они остаются в воде в обезвреженном состоянии. При *регенеративных методах* примеси извлекают и передают для использования. Применение того или иного метода определяется экономическими соображениями.

По технологическому признаку все методы обезвреживания сточных вод можно разделить на три группы:

- 1) очистка от суспензированных и эмульгированных примесей;
- 2) очистка от растворенных примесей;
- 3) устранение или уничтожение сточных вод.

Очистка сточных вод от суспензированных и эмульгированных примесей. Грубодисперсные примеси удаляют из сточных вод отстаиванием, фильтрованием и флотацией. *Отстаивание* проводят в специальных емкостях периодического и непрерывного действия. Очистка от примесей ускоряется при пропускании воды через слой взвешенного осадка. *Флотация* заключается в образовании агрегатов частиц примесей с пузырьками газа, подъема этих агрегатов и удаления их с поверхности воды. *Фильтрование* обычно проводят как завершающую стадию после других видов очистки. В зависимости от состава обрабатываемой воды и ее кислотности фильтрующими материалами служат песок, кварц, антрацит, мрамор, доломит, магнезит, полимеры и др. Очистку от коллоидных примесей проводят методом коагуляции (см. § 8.7).

Очистка сточных вод от растворенных неорганических примесей. В зависимости от вида и концентрации примесей применяют реагентные, ионообменные, электрохимические и другие методы очистки.

Реагентные методы очистки включают нейтрализацию, осаждение, окисление и восстановление примесей. Если сточные воды имеют кислотный ха-

рактар, то их нейтрализуют основными реагентами (известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, едким натром NaOH , известняком CaCO_3 , содой Na_2CO_3 , магнезитом MgO или MgCO_3 , аммиаком NH_3 и др.).

В промышленности применяют метод взаимной нейтрализации кислотных и щелочных сточных вод.

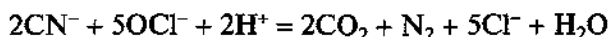
Некоторые ионы (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} и др.) можно вывести из сточных вод в виде их малорастворимых солей. Как известно, для малорастворимых солей произведение растворимости постоянно; например, для соли PbSO_4 :

$$\text{ПР} = a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}},$$

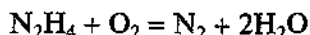
где $a_{\text{Pb}^{2+}}$, $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ — активность ионов свинца(II) и сульфат-ионов.

Увеличивая концентрацию ионов противоположного знака, например сульфат-ионов, можно уменьшить концентрацию вредных ионов, в данном примере ионов свинца(II).

С помощью окислительно-восстановительных реакций можно превратить вредные вещества в безвредные или в соединения, легко выводимые из раствора. В качестве окислителя используют хлор, озон, гипохлорит натрия. Например, цианид-ион можно окислить гипохлоритом до азота и диоксида углерода:



Гидразин можно окислить кислородом воздуха до азота:

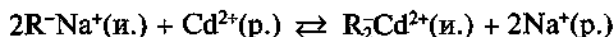


Если сточные воды содержат легко восстанавливаемые примеси, то их можно отделить методом восстановления. В качестве восстановителей используют водород, гидразин, алюминий, диоксид серы и др.

Например, триоксид хрома можно восстановить диоксидом серы:

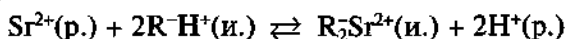


Ионообменные методы получают все более широкое применение для удаления примесей из сточных вод. Общие принципы ионного обмена описаны в § 8.6. Для очистки сточных вод используют как катионирование, так и анионирование. При катионировании вредные катионы сточных вод обмениваются на безвредные ионы ионита. Например, для удаления ионов Cd^{2+} из сточных вод последние можно подвергнуть Na^+ -катионированию:



Катионирование сточных вод обычно проводят как одну из заключительных стадий глубокой очистки, так как стоимость ионитной обработки достаточно велика. Если концентрация примесей в воде высокая, то основную часть примесей предварительно удаляют другими, более дешевыми методами.

С помощью ионообменных смол можно очистить сточные воды от радиоактивных катионов, например от ионов стронция:



Особенно эффективен ионообменный метод очистки от радиоактивных ионов сточных вод, имеющих небольшое солесодержание.

При анионировании вредные ионы сточных вод заменяются на ионы анионита. Например, анионированием можно удалить из сточных вод цианид-ионы:



Для очистки сточных вод используют также *электрохимические методы*: электродиализ, электроокисление и электровосстановление. Метод электродиализа описан в § 12.3. Электроокисление и электровосстановление заключаются в пропускании сточных вод через электролизер с нерастворимыми электродами. При этом вредные примеси либо окисляются на аноде, либо восстанавливаются на катоде. Так, ионы хрома, свинца, серебра, меди, ртути и кадмия можно восстановить до металлов на катоде с высокоразвитой поверхностью, например: $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$.

Очистка сточных вод от растворенных органических примесей. Обезвреживание сточных вод, содержащих органические примеси, проводят деструктивным и регенеративным методами. К *деструктивным методам* относится термоокисление и электроокисление. *Термоокисление* заключается либо в сжигании сточных вод совместно с топливом (огневое обезвреживание), либо в окислении примесей кислородом воздуха, озоном, хлором и другими окислителями. При *электроокислении* сточные воды пропускают через электролизер, в котором происходит электрохимическое окисление органических примесей на нерастворимом аноде. Например, фенол окисляется на аноде до оксида углерода(IV) и maleиновой кислоты:



При *регенеративной очистке* происходит обезвреживание сточных вод и одновременно извлечение ценных примесей. Для этих целей используют методы экстракции, перегонки, адсорбции, ионного обмена, осаждения и др.

Метод *экстракции* заключается во взаимодействии сточных вод с растворителем-экстрагентом, в котором примеси лучше растворяются, чем в воде (см. гл. 8). Затем раствор примеси в экстрагенте отделяют от сточных вод и от экстрагента.

Методом *перегонки* можно выделить из сточных вод примеси, имеющие более низкую температуру кипения, чем вода, например метанол.

Метод *адсорбции* (см. гл. 6) широко используют для очистки сточных вод. В качестве адсорбентов служат активированные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (зола, шлак, опилки и др.). Например, с помощью активированного угля из сточных вод удаляют бензол, спирт и другие вещества.

Все более широкое применение для очистки сточных вод находит *биологический метод*, заключающийся в удалении органических примесей с помощью микроорганизмов.

Замкнутые водооборотные системы. Наилучшим путем решения проблемы охраны водного бассейна является создание замкнутых водооборотных

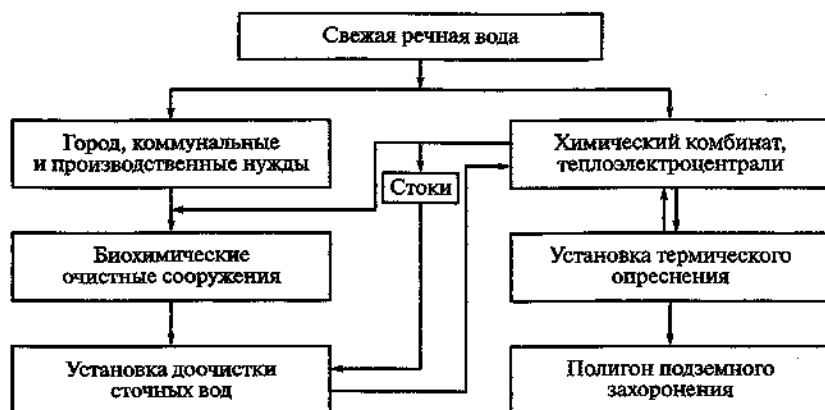


Рис. 15.8. Замкнутый водооборот на химическом заводе

систем (рис. 15.8). В этом случае полностью отсутствует сброс сточных вод в водоемы. Важную роль в решении этой проблемы играет химия, так как с помощью химических реакций и физико-химических процессов удастся удалить примеси из сточных вод, которые после обработки снова поступают на производство. При создании замкнутых водооборотных систем проводят регенерацию отработанных растворов с извлечением солей, чтобы сократить до минимума расход воды. Например, заменяют водное охлаждение на воздушное, водные растворы неводными, проводят многократное использование воды в технологическом процессе, отказываются от воды как абсорбента и т.д. При проектировании промышленных замкнутых водооборотных систем воду пропускают от установок, где требуется более чистая вода, к установкам, где можно использовать загрязненную воду. В настоящее время на многих предприятиях используют замкнутые водооборотные системы. Например, на некоторых химических заводах в кругообороте находится до 95—97 % всей потребляемой воды.

Таким образом, сточные воды промышленных предприятий, электростанций и других потребителей воды могут содержать большое количество разнообразных примесей, которые удаляют различными химическими, физико-химическими, биологическими и физическими методами. Наиболее перспективно создание технологий с замкнутым водооборотом.

- ?** 15.8. Рассчитайте уменьшение концентрации цианид-ионов в сточных водах после OH^- -анионирования, если концентрация ионов OH^- возросла на 34 мг/л.
- 15.9. Рассчитайте уменьшение концентрации ионов кадмия в сточных водах после Na^+ -катионирования, если концентрация ионов натрия возросла на 46 мг/л.
- 15.10. Рассчитайте уменьшение концентрации ионов ртути в сточных водах после Na^+ -катионирования, если концентрация ионов натрия возросла на 69 мг/л.
- 15.11. Рассчитайте теоретический расход гипохлорита натрия в течение 1 ч на окисление цианид-ионов в сточных водах, содержащих 26 мг/л ионов CN^- , если в сутки сбрасываются сточные воды массой 1 000 т (плотность 1,02 г/см³).
- 15.12. Сточные воды содержат коллоидные частицы, оксиды хрома, ионы Cd^{2+} и Pb^{2+} , CN^- и фенол. Предложите методы очистки сточных вод.

♦ § 15.4. Химические аспекты утилизации твердых отходов

В процессе жизнедеятельности человек образует большое число отходов, которые можно подразделить на производственные и бытовые.

Производственные отходы и их переработка. Для обеспечения потребностей одного человека ежегодно извлекают из Земли в среднем 20—30 т минерального сырья в год, из них в конечные продукты переходит не более 1—3 %. Соответственно на планете каждый год появляется не менее 100 млрд т производственных отходов. Это — горные породы, отвалы производств цветных и черных металлов, шлаки и огарки домен, тепловых станций, печей, отходы химической и других отраслей промышленности и т.д. Население Земли и его потребности возрастают, а руды становятся беднее полезными компонентами, поэтому объем производственных отходов непрерывно увеличивается. Эти отходы занимают площади плодородной земли, попадают в виде пыли в атмосферу и, растворяясь, поступают в гидросферу. Твердые отходы содержат большое количество вредных веществ, в связи с этим они экологически опасны. Существует настоятельная необходимость в переработке производственных отходов.

Отходы многих производств содержат ценные компоненты. Правильнее было бы считать их сырьем для соответствующих производств. В отвалах производств черных металлов присутствуют титан, никель, кобальт, медь, золото, платина и другие металлы. Зола углей и горючих сланцев содержат германий, молибден, ванадий, рений, серебро, золото и другие элементы. Например, содержание германия в сжигаемых углях на порядок больше его мирового потребления. Поэтому при переработке этих отходов можно получить большое количество ценных компонентов.

Отходы многих производств могут быть использованы как сырье для получения строительных материалов. К таким производствам относятся металлургия (шлаки), теплоэнергетика (золашлаковые отходы), химическая (фосфатные, пиритные огарки), горнодобывающая и другие отрасли промышленности.

Более радикальным путем решения проблемы является создание безотходных производств.

Бытовые отходы и их переработка. Развитые страны производят более 13 млрд т бытовых отходов в год. Количество бытовых отходов на человека в развитых странах мира изменяется в пределах 200—500 кг/год. В Москве на каждого жителя приходится около 300 кг бытовых отходов в год. Масса бытовых отходов возрастает примерно на 5 % в год. Бытовые отходы содержат много компонентов. Основными составляющими являются бумага (30—40 %), пищевые отбросы (около 30 %), металлы (4—9 %) и полимеры (2—3 %). В настоящее время разработано несколько технологий переработки бытовых отходов. По одной из наиболее прогрессивных технологий с помощью специальных механизмов проводят отбор металлов, полимеров, стекла, макулатуры, пищевых отходов, горючих компонентов. Это позволяет получать ценные металлы и полимерную пленку, корм для скота, а также тепло при сжигании мусора.

Пищевые и другие органические отходы могут подвергаться биохимической обработке с получением биогаза. Основным компонентом биогаза является метан, поэтому биогаз может быть использован как топливо.

Безотходная технология и производство. Под *безотходной технологией* понимают такую производственную систему, в которой цикл «сырье — производство — потребление» организован с рациональным использованием всех компонентов сырья и видов энергии и без нарушения экологического равновесия. Безотходная технология может осуществляться в рамках цеха, завода, объединения, отрасли, региона. Полностью безотходное производство возможно лишь теоретически, так как определенные потери сырья и энергии неизбежны. Безотходная технология является целью и средством достижения. Реально осуществимы малоотходные производства.

Основными принципами безотходной технологии являются: комплексная переработка сырья и ресурсосбережение; комплексное использование энергетических ресурсов и энергосбережение; замкнутые водооборотные и газооборотные системы; новые высокопроизводительные, экологически чистые и малоотходные процессы и аппараты; переработка отходов; рациональное кооперирование в рамках территориальных производственных комплексов. Некоторые из перечисленных принципов были рассмотрены выше.

Весьма сложной является проблема комплексной переработки сырья в связи с его огромным объемом и многокомпонентностью состава в большинстве отраслей, особенно в цветной металлургии. Тем не менее имеются некоторые достижения в этой области. Например, Хибинское месторождение содержит апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (30 % и более), нефелин — алюминат натрия и калия (30 % и более) и другие минералы. Долгое время использовали только апатит для производства фосфорных удобрений, все остальное шло в отвалы, резко ухудшая экологическую обстановку в регионе. Новая технология позволяет использовать не только апатит, но и нефелин и другие минералы с получением новых продуктов и переработкой отходов. Комплексное использование сырья позволило организовать производство кадмия, индия, рения, висмута, селена, теллура и других элементов.

Комплексное использование энергетических ресурсов и энергосбережение предполагает такие электротехнологические процессы, в которых обеспечивается максимальный выход продуктов на единицу израсходованной энергии, утилизация вторичных энергоресурсов, в конечном счете высокий энергетический КПД с экологической чистотой процесса.

Кардинальное улучшение экологической ситуации достигается при создании и освоении принципиально новых процессов, например прямого восстановления железа и железорудных концентратов с помощью водорода и других восстановителей, бактериологического извлечения металлов из руд, получения энергии в топливных элементах, применения каталитических, мембранных, электрохимических и других процессов.

Очень важной особенностью безотходного производства является создание территориально-производственных комплексов, объединяющих различные предприятия. При этом отходы одних предприятий служат сырьем для других предприятий, где обеспечивается рациональное использование энергии. Например, вырабатываемый в часы провала нагрузки (ночные часы) водород может поступать на производство аммиака.

Следует, однако, учесть, что решение экологических проблем находят на основе компромисса между затратами и качеством жизни. Например, полное устранение пестицидов приведет к улучшению экологической обстановки, но при современном состоянии сельского хозяйства — к угрозе голода. Можно ликвидировать тепловые станции, но это приведет к энергетическому кризису.

Таким образом, ежегодно появляется огромное количество твердых отходов, многие из которых экологически опасны. Кардинальным путем решения проблемы является создание безотходных производств, в которых отходы одних технологий служат сырьем для других технологий. Создание экономически приемлемых безотходных и малоотходных производств находится еще в начале пути.

- ? 15.13.** Рассмотрите возможность создания единого территориального комплекса на базе месторождений черных металлов, угля, металлургического производства, тепловой электростанции и завода строительных материалов. Укажите энергетические и технологические связи между предприятиями.
- 15.14.** Охарактеризуйте понятие «безотходная технология». Перечислите основные принципы безотходной технологии.

ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

В практической деятельности часто возникает необходимость идентификации (обнаружения) того или иного вещества, а также количественной оценки (измерения) его содержания. Такая необходимость может появляться у каждого человека в повседневной жизни. Так, многие семьи, имеющие садовые, огородные и дачные участки, заинтересованы в анализе почвы, воды и химикатов. В последние годы вырос интерес к идентификации и анализу тяжелых металлов и некоторых токсичных соединений, находящихся в окружающей среде.

Химическая идентификация (качественный анализ) и химические измерения (количественный анализ) являются предметом специальной химической науки — *аналитической химии*. В настоящей главе будут рассмотрены некоторые общие принципы химической идентификации и количественного анализа веществ на основе изученных ранее закономерностей химических процессов и свойств неорганических и органических веществ.

♦ § 16.1. Химическая идентификация вещества

Общие понятия. *Химическая идентификация (обнаружение)* — это установление вида и состояния фаз, молекул, атомов, ионов и других составных частей вещества на основе сопоставления экспериментальных и соответствующих справочных данных для известных веществ. Идентификация является целью *качественного анализа*. При идентификации обычно определяют комплекс свойств веществ: цвет, фазовое состояние, плотность, вязкость, температуры плавления, кипения и фазового перехода, растворимость, окислительно-восстановительный потенциал, энергию ионизации. Для облегчения идентификации созданы банки химических и физико-химических данных. При анализе многокомпонентных смесей все чаще используют универсальные приборы (спектрометры, спектрофотометры, хроматографы, полярографы и др.), снабженные компьютерами, в память которых заложена справочная химико-аналитическая информация. На базе этих универсальных установок создают автоматизированную систему анализа и обработки информации.

В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают элементный, молекулярный, изотопный и фазовый (см. гл. 6) анализ. В настоящей главе будут рассмотрены в основном элементный и молекулярный анализ.

В зависимости от массы сухого вещества или объема раствора анализируемого вещества различают следующие методы идентификации:

- *макрометод* (0,5 — 10 г или 10 — 100 мл);

- *полумикрометод* (10—50 мг или 1—5 мл);
- *микрометод* (1—5 мг или 0,1—0,5 мл);
- *ультрамикрометод* (менее 1 мг или менее 0,1 мл).

Качественный анализ характеризуется *пределом обнаружения* вещества, т.е. минимальным количеством вещества, при котором его можно надежно идентифицировать, и предельной концентрацией раствора. Эти две величины связаны друг с другом соотношением

$$c_{\min} = \frac{c_{\text{обнар}}}{V \cdot 10^6}, \quad (16.1)$$

где $c_{\min}$ — предельная концентрация раствора, мкг/мл; $c_{\text{обнар}}$ — предел обнаружения, мкг; V — объем раствора, мл.

В качественном анализе применяют только такие реакции, предел обнаружения которых не превышает 50 мкг.

Некоторые реакции позволяют обнаружить то или иное вещество или ион в присутствии других веществ или других ионов. Такие реакции называют *специфическими*. Примером таких реакций могут быть:

- обнаружение ионов NH_4^+ действием щелочи или нагреванием



- реакция иода с крахмалом с темно-синим окрашиванием;
- обнаружение нитрит-ионов NO_2^- с помощью реакции со смесью сульфаниловой кислоты $\text{H}[\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$ и α -нафтиламина $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$, в результате которой появляется красное окрашивание.

В большинстве случаев реакции обнаружения вещества не являются специфическими, поэтому мешающие идентификации вещества переводят в осадок, слабо диссоциирующие или комплексные соединения. Анализ неизвестного вещества проводят в определенной последовательности, при которой то или иное вещество идентифицируют после обнаружения и удаления мешающих анализу других веществ, т.е. применяют не только реакции обнаружения веществ, но и реакции отделения их друг от друга.

Чистота веществ. Свойства вещества зависят от его чистоты, поэтому кратко рассмотрим этот вопрос. Вещество, как правило, содержит основной (главный) компонент и примеси (посторонние вещества).

Если примеси содержатся в очень малых количествах, то их называют: «следы» — 10^{-3} — 10^{-1} мол. %, «микроследы» — 10^{-6} — 10^{-3} мол. %, «ультрамикроследы» — 10^{-9} — 10^{-6} мол. %, «субмикроследы» — менее 10^{-9} мол. %.

Вещество называют *высокочистым* при содержании примесей не более 10^{-4} — 10^{-3} мол. % и *особо чистым (ультрачистым)* при содержании примесей менее 10^{-7} мол. %. Существует и другое определение особо чистых веществ, согласно которому они содержат примеси в таких количествах, которые не влияют на основные специфические свойства веществ. Так, согласно этому определению особо чистые редкоземельные металлы содержат примесей не более 10^{-1} ат. %, в то время как особо чистый (полупроводниковый) германий — не более 10^{-7} ат. %. Поэтому значение имеет не любая примесь, а примеси, оказывающие влияние на свойства чистого вещества. Такие примеси называют *лимитирующими*, или *контролирующими*.

Следует отметить, что определение степени чистоты часто зависит от наименьшей суммарной концентрации примесей, которую удастся обнаружить. Например, *спектрально чистыми* называют вещества, примеси в которых можно определить спектральными методами.

В нашей стране особо чистым веществам присваивают определенную марку, которая характеризует число видов лимитирующих примесей и логарифм их массовой доли (%). Например, марка ОСЧ8-6 означает, что вещество особой чистоты содержит 8 лимитирующих видов примесей, причем суммарная их концентрация не превышает 10^{-6} мас. %.

При наличии органических примесей их обозначают «ОП» и указывают логарифм их массовой доли (%). Например, марка ОП-5-ОСЧ означает, что суммарное содержание органических примесей в веществе особой чистоты не превышает 10^{-5} мас. %.

Идентификация катионов неорганических веществ. Методы качественного анализа базируются на ионных реакциях, которые позволяют идентифицировать элементы в форме тех или иных ионов. В ходе реакций образуются труднорастворимые соединения (см. § 8.6), окрашенные комплексные соединения (см. § 3.3, 8.6), происходит окисление или восстановление (см. § 9.1) с изменением цвета раствора.

Для идентификации на основе образования труднорастворимых соединений используют как групповые, так и индивидуальные осадители. Групповым осадителем для ионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} служит хлорид натрия NaCl ; для ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} — карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, для ионов Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} — сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (см. прил. 4).

Если присутствует несколько катионов, то проводят дробный анализ, при котором осаждают все труднорастворимые соединения, а затем обнаруживают оставшиеся катионы тем или иным методом, либо проводят ступенчатое добавление реагента, при котором сначала осаждаются соединения с наименьшим значением ПР , а затем — соединения с более высоким значением ПР (см. прил. 4).

Любой катион можно идентифицировать с помощью определенной реакции, если удалить другие катионы, мешающие этой идентификации. Существует много органических и неорганических реагентов, образующих осадки или окрашенные комплексные соединения с катионами (табл. 16.1).

Летучие соединения металлов окрашивают пламя горелки в тот или иной цвет. Поэтому если внести изучаемое вещество на платиновой или нихромовой проволоке в бесцветное пламя горелки, то происходит окрашивание пламени за счет тех или иных элементов, присутствующих в веществе, например, в ярко-желтый цвет (натрий), фиолетовый (калий), кирпично-красный (кальций), карминово-красный (стронций), желто-зеленый (медь или бор), бледно-голубой (свинец или мышьяк).

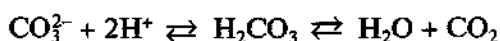
Идентификация анионов. Анионы обычно классифицируют по растворимости солей либо по окислительно-восстановительным свойствам. Так, групповым реагентом на многие анионы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и др.) служит хлорид бария BaCl_2 в нейтральной или слабокислой среде, поскольку соли бария и этих анионов мало растворимы в воде (см. прил. 4). Групповым реагентом в растворе азотной кислоты на ионы Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , S^{2-} , ClO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и другие ионы служит нитрат серебра AgNO_3 . Клас-

Таблица 16.1. Некоторые реагенты для идентификации катионов

Реагент	Формула	Катион	Продукт реакции
Ализарин	$C_{14}H_6O_2(OH)_2$	Al^{3+}	Ярко-красный осадок
Бензидин	$C_{12}H_8(NH_2)_2$	Cr(VI), Mn(VII)	Соединение синего цвета
Гексагидроксостибат калия	$K[Sb(OH)_6]$	Na^+	Белый осадок
Гексанитрокобальтат натрия	$Na_3Co(NO_2)_6$	K^+	Желтый осадок
Гексацианоферрат(II) калия	$K_4[Fe(CN)_6]$	Fe^{3+} Cu^{2+}	Темно-синий осадок Красно-бурый осадок
Диметилглиоксим	$C_4N_2H_8O_2$	Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+}	Ярко-красный осадок
Дипикриламид	$[C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$	K^+	Оранжево-красный осадок
Дитизон в хлороформе	$C_{13}H_{12}N_4S$	Zn^{2+}	Малиново-красный раствор
Дихромат калия	$K_2Cr_2O_7$	Ca^{2+}	Оранжевый осадок
Магнезон ИРЕА	$C_8H_{10}O_5N_2SClNa$	Mg^{2+}	Ярко-красная окраска раствора
Мурексид	$C_8H_6N_6O_6$	Ca^{2+} Sr^{2+} , Ba^{2+}	Раствор красного цвета Раствор фиолетового цвета
Хромоген черный	$C_{20}H_{13}O_7N_3S$	Mg^{2+}	Раствор винно-красного цвета

сификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам приведена в табл. 16.2.

Анионы можно обнаружить дробным анализом. Для этого групповой реагент постепенно добавляют к анализируемому раствору. Первыми выпадают в осадок соединения с наименьшими значениями $ПР$ (см. прил. 4). Отдельные ионы могут быть обнаружены с помощью тех или иных специфических реакций или реагентов. Например, при воздействии на анионы CO_3^{2-} кислотой протекает реакция с выделением пузырьков диоксида углерода:



Как и для катионов, имеются реагенты на те или иные анионы (табл. 16.3).

Таким образом, химическая идентификация вещества базируется в основном на реакциях осаждения, комплексообразования, окисления-восстанов-

Таблица 16.2. Классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам

Групповой реагент	Анионы	Групповой признак
<i>Восстановители</i>		
$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, S^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^-	Обесцвечивание раствора
$\text{I}_2 + \text{крахмал} + \text{H}_2\text{SO}_4$	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Обесцвечивание раствора
<i>Окислители</i>		
$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{крахмал}$	CrO_4^{2-} , MnO_4^- , ClO^- , ClO_3^- , NO_2^- , BrO_3^-	Окрашивание раствора
$\text{MnCl}_2 + \text{HCl}(\text{конц.})$	NO_3^- , CrO_4^{2-} , NO_2^- , ClO_3^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ClO^- , MnO_4^-	Окрашивание раствора
<i>Инертные</i>		
—	CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , BO_2^-	—

Таблица 16.3. Некоторые реагенты для идентификации анионов

Реагент	Формула	Анион	Продукт реакции
Антипир, 5%-й в H_2SO_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{HON}_2(\text{CH}_3)_2$	NO_2^- NO_3^-	Раствор ярко-зеленого цвета Раствор ярко-красного цвета
Дифениламин в H_2SO_4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	NO_3^-	Раствор темно-синего цвета
Парамолибдат аммония в HNO_3	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	PO_4^{3-}	Желтый осадок
Родоизонат бария	—	SO_4^{2-}	Обесцвечивание раствора
Родамин Б	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$	$[\text{SbCl}_6]^-$	Раствор синего цвета

ления, нейтрализации, при которых происходит выпадение белого или окрашенного осадка, изменение цвета раствора или выделение газообразного вещества.

- ?** 16.1. Какой раздел химии решает задачу идентификации веществ? Какие свойства веществ определяют при идентификации?
- 16.2. Вычислите предел обнаружения вещества, если предельная концентрация составляет 10^{-7} моль/л, а объем раствора — 20 мл.

- 16.3. Обнаружатся ли ионы кальция в 90 мл раствора, содержащего 110 мг CaCl_2 , при добавлении к нему 10 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, имеющего концентрацию: а) 10^{-2} моль/л; б) 1 моль/л?

♦ § 16.2. Количественный анализ. Химические методы анализа вещества

Общие понятия. Определение содержания (концентрации, массы и т. п.) компонентов в анализируемом веществе называют *количественным анализом*. С помощью количественного анализа выявляют массовые соотношения компонентов в анализируемом образце, концентрацию вещества в растворе или в газе.

При количественном анализе измеряют те или иные химические, физико-химические и физические параметры анализируемого образца, которые зависят от его состава или содержания того или иного компонента. В большинстве методов полученные при анализе результаты сравнивают со свойствами известных веществ. Результаты анализа обычно выражают в массовых долях, в процентах.

Количественный анализ проводят в определенной последовательности: 1) отбор и подготовка проб; 2) проведение анализа; 3) обработка и расчет результатов анализа. Как и в качественном анализе (см. § 16.1), различают макрометоды, полумикрометоды, микро- и ультрамикрометоды.

Количественный анализ широко используют для изучения состава руд, металлов, неорганических и органических соединений. В последние годы особое внимание обращают на определение содержания токсичных веществ в воздухе, водоемах, почвах, в продуктах питания, различных товарах.

Классификация методов количественного анализа. Все методы количественного анализа можно разделить на две большие группы: химические и инструментальные. Это разделение условно, так как многие инструментальные методы основаны на использовании химических законов и свойств веществ. Обычно количественные методы анализа классифицируют по измеряемым физическим или химическим свойствам (табл. 16.4).

В учебнике будут рассмотрены лишь некоторые методы, основанные на теоретических положениях, изложенных в предыдущих главах.

Гравиметрический метод. Сущность метода заключается в получении труднорастворимого соединения, в которое входит определяемый компонент. Для этого навеску вещества растворяют в том или ином растворителе, обычно в воде, осаждают с помощью реагента, образующего с анализируемым веществом малорастворимое соединение с низким значением ПР (см. § 8.6). Затем после фильтрования осадок высушивают, прокаливают и взвешивают. По массе вещества находят массу определяемого компонента и проводят расчет его массовой доли в анализируемой навеске. Некоторые реагенты (групповые и индивидуальные) были рассмотрены в § 16.1.

Существуют разновидности гравиметрического метода. В методе отгонки анализируемый компонент выделяют в виде газа, который взаимодействует с реактивом. По изменению массы реактива судят о содержании определяемого компонента в навеске. Например, содержание карбонатов в породе можно

Таблица 16.4. Основные методы количественного анализа

Измеряемая величина (свойство)	Метод анализа	Масса вещества, доступная измерению	Теоретические основы метода
Масса	Гравиметрический	От макро- до ультрамикроколичества	§ 8.6
	Масс-спектрометрический	Микроколичество	—
Объем	Титриметрический	От макро- до ультрамикроколичества	Гл. 8
	Газовольметрический	То же	Гл. 8
Плотность	Денсиметрический	Макро- и микроколичество	—
Поглощение или испускание инфракрасных лучей	Инфракрасная спектроскопия	То же	§ 1.1, 7.4
Колебания молекул	Комбинационное рассеяние	«	—
Поглощение или испускание видимых, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей	Спектральный и рентгеноспектральный	Полумикро- и микроколичество	§ 1.1 — 1.3, 7.4
Колебания атомов	Фотометрический (колориметрия, спектрофотометрия и др.)	То же	§ 2.4, 2.5, 3.4
Рассеяние света	Атомно-адсорбционная спектроскопия, люминесцентный метод	Микроколичество	§ 16.3
Диффузионный ток на электроде	Полярография и вольтамперометрия	Полумикро- и микроколичество	§ 9.5
Электродный потенциал	Потенциометрический	Макро- и микроколичество	§ 9.3, 9.4
Количество электричества	Кулонометрический	Микро- и ультрамикроколичество	§ 9.2
Электрическая проводимость	Кондуктометрический	Макро- и микроколичество	§ 8.4

Измеряемая величина (свойство)	Метод анализа	Масса вещества, доступная измерению	Теоретические основы метода
Радиоактивность	Метод радиоактивных индикаторов	От макро- до ультрамикрочастиц	Гл. 17
Скорость реакции	Кинетический метод, каталитический метод	Макро- и микроколичество	§ 7.1—7.3, 7.5
Тепловой эффект реакции	Термометрия и калориметрия	Макроколичество	§ 5.1
Вязкость	Вискозиметрический	«	—
Поверхностное натяжение	Тензометрический	«	§ 4.3, 6.2
Понижение температуры замерзания	Криоскопический	«	§ 8.1
Повышение температуры кипения	Эбулиоскопический	«	§ 8.1

определить путем действия на анализируемый образец кислотой, в результате которого выделяется CO_2 :



Количество выделившегося CO_2 можно определить по изменению массы вещества, например CaO , с которым реагирует CO_2 .

Одним из основных недостатков гравиметрического метода является его трудоемкость и относительно большая продолжительность. Менее трудоемким является электрогравиметрический метод, при котором определяемый металл, например медь, осаждают на катоде (платиновой сетке):



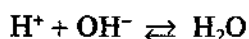
По разности массы катода до и после электролиза определяют массу металла в анализируемом растворе. Однако этот метод пригоден лишь для анализа металлов, на которых не выделяется водород (медь, серебро, ртуть; см. § 9.5).

Титриметрический анализ. Сущность метода заключается в измерении объема раствора того или иного реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым компонентом. Для этих целей используют так называемые титрованные растворы, концентрация которых (обычно титр раствора) известны. *Титром* (г/мл, г/см³) называют массу вещества, содержащегося в 1 мл (1 см³) титрованного раствора. Определение проводят способом *титрования*, т. е. постепенного приливания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества, объем которого точно измерен. Титрование прекращают при

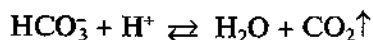
достижении *точки эквивалентности*, т.е. при достижении эквивалентности реагента титруемого раствора и анализируемого компонента (см. с. 10).

Существует несколько разновидностей титриметрического анализа: кислотно-основное титрование, осадительное титрование, комплексонометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование и др.

В основе *кислотно-основного титрования* лежит реакция нейтрализации



Метод позволяет определить: 1) концентрацию кислоты или катионов, гидролизующихся с образованием ионов водорода (см. § 8.6), титрованием раствором щелочи; 2) концентрацию основания или анионов, гидролизующихся с образованием гидроксид-ионов (см. § 8.6), титрованием раствором кислоты. Точку эквивалентности устанавливают при помощи кислотно-основных индикаторов, изменяющих окраску в определенном интервале рН (см. § 8.5). Например, методом кислотно-основного титрования можно определить карбонатную жесткость воды (см. § 12.3), т.е. концентрацию ионов HCO_3^- в воде, путем титрования ее раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого:



В точке эквивалентности желтая окраска индикатора переходит в бледно-розовую. Расчет проводят по закону эквивалентов (см. с. 10):

$$c_{\text{экв}, \text{HCO}_3^-} V_1 = c_{\text{экв}, \text{HCl}} V_2,$$

где V_1 , V_2 — объем соответственно анализируемого и титрованного раствора; $c_{\text{экв}, \text{HCl}}$ — молярная концентрация эквивалентов вещества HCl в титрованном растворе; $c_{\text{экв}, \text{HCO}_3^-}$ — определяемая молярная концентрация эквивалентов ионов HCO_3^- в анализируемом растворе.

При *осадительном титровании* анализируемый раствор титруют реагентом, образующим с компонентом титрованного раствора малорастворимое соединение. Точку эквивалентности определяют с помощью индикатора, образующего с реагентом окрашенное соединение, например красный осадок Ag_2CrO_4 при взаимодействии индикатора K_2CrO_4 с избытком ионов Ag^+ при титровании раствора хлорида раствором нитрата серебра.

При *комплексонометрическом титровании* определяемый компонент в растворе титруют раствором комплексона, чаще всего раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA, комплексон II) или ее динатриевой соли (комплексон III, трилон Б). Комплексоны являются лигандами и образуют со многими катионами комплексы (см. § 3.3, 8.6). Индикаторами точки эквивалентности обычно служат лиганды, образующие с анализируемыми ионами окрашенные комплексные соединения. Например, индикатор (Ind) хромоген черный (см. табл. 16.1) с кальцием и магнием образует комплексы $[\text{CaInd}]^-$ и $[\text{MgInd}]^-$ красного цвета. В результате титрования раствора винно-красного цвета, содержащего ионы кальция, магния и индикатор, раствором комплексона III кальций связывается в более прочный комплекс с комплексоном, в точке эквивалентности анионы индикатора освобождаются и придают рас-

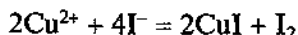
твору синюю окраску. Этот метод комплексонометрического титрования используют, например, для определения общей жесткости воды.

Окислительно-восстановительное титрование заключается в титровании раствора восстановителя титрованным раствором окислителя или титровании раствора окислителя титрованным раствором восстановителя (см. § 9.1). В качестве титрованных растворов окислителей нашли применение растворы перманганата калия KMnO_4 (перманганатометрия), дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (дихроматометрия), иода I_2 (иодометрия). Из титрованных растворов восстановителей следует отметить растворы гидразина N_2H_4 (гидразинометрия).

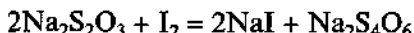
При перманганатометрическом титровании в кислой среде Mn(VII) (малиновая окраска) переходит в Mn(II) (бесцветный раствор). Например, перманганатометрическим титрованием можно определить содержание нитритов в растворе:



При дихроматометрическом титровании индикатором служит дифениламин, окрашивающий раствор в синий цвет при избытке дихромат-ионов. При иодометрическом титровании индикатором служит крахмал (см. § 16.1). Иодометрическое титрование используют для анализа растворов окислителей, в этом случае титрованный раствор содержит иодид-ионы. Например, медь можно определить титрованием растворов ее ионов раствором иодида:



Затем полученный раствор титруют титрованным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с индикатором крахмалом, добавляемым в конце титрования:



Таким образом, существует большое число методов количественного химического анализа, позволяющих определять разнообразные вещества в широких интервалах концентраций. Среди химических методов анализа наиболее распространены титриметрические и гравиметрические.

- ?** 16.4. При анализе навески соединения бария получен осадок BaSO_4 с массой после прокаливания 0,464 г. Какой массе: а) Ba; б) BaO; в) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответствует масса полученного осадка?
- 16.5. Что такое точка эквивалентности и как ее определяют?
- 16.6. Титр раствора KOH равен 0,0056 г/мл. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов и молярную концентрацию раствора.
- 16.7. На титрование 20 мл раствора H_2SO_4 пошло 40 мл 0,1 М раствора KOH. Вычислите нормальную, молярную концентрацию и титр раствора H_2SO_4 .
- 16.8. На титрование 100 мл воды затрачено 20 мл 0,05 М раствора комплексона III. Вычислите общую жесткость воды.

♦ § 16.3. Инструментальные методы анализа

В последние годы все более широкое применение получают инструментальные методы анализа, обладающие многими достоинствами: быстрота анализа, высокая чувствительность, возможность одновременно определять не-

сколько компонентов, сочетать несколько методов, автоматизация и использование компьютеров для обработки результатов анализа. Как правило, в инструментальных методах анализа применяют сенсоры (датчики) и прежде всего химические сенсоры, дающие информацию о составе среды, в которой они находятся. Сенсоры связаны с системой накопления и автоматической обработки информации. Важнейшие методы инструментального анализа были перечислены в табл. 16.1. Подробное рассмотрение инструментальных методов анализа выходит за пределы данного курса. Это — предмет аналитической химии. Остановимся на некоторых методах, основанных на законах и принципах, рассмотренных в данном курсе химии.

Электрохимические методы. К наиболее применимым электрохимическим методам анализа относятся потенциометрический, полярографический и кондуктометрический.

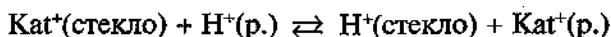
Потенциометрический метод основан на измерении электродных потенциалов, которые зависят от активности ионов, а в разбавленных растворах — от концентрации ионов.

Потенциалы металлических электродов определяются уравнением Нернста (см. § 9.3, уравнение (9.10)):

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \bar{a}_{M^{n+}} \approx E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \bar{c}_{M^{n+}}.$$

По значению электродного потенциала можно судить о концентрации ионов. Измерительная ячейка состоит из измерительного (индикаторного) электрода и электрода сравнения, который не чувствителен к определяемому веществу.

Все более широкое применение находят *ионселективные электроды*, на границах раздела фаз которых протекают ионообменные реакции (см. § 9.3). Потенциал ионселективного электрода зависит от активности, а в разбавленных растворах — от концентрации ионов в соответствии с уравнением Нернста (см. уравнение (9.10)). Наиболее широко известны ионселективные стеклянные электроды для измерения рН. На поверхности стеклянного электрода происходит реакция ионного обмена



где Kat^+ — катионы стекла (K^+ , Na^+ , Li^+); символами (стекло) и (р.) обозначено состояние ионов в стекле и в растворе соответственно.

На границе стекла и раствора возникает скачок потенциала, величина которого зависит от активности ионов водорода:

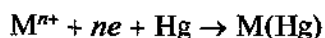
$$E = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{F} \lg \bar{a}_{\text{H}^+} = E^{\circ} - \frac{2,3RT}{F} \text{pH}. \quad (16.2)$$

Измерительная ячейка со стеклянным и вспомогательным электродами соединена с прибором рН-метром, предназначенным для измерения рН растворов.

Промышленность также выпускает ионселективные электроды для определения концентрации ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- (предел определения 10^{-6} —

10^{-1} моль/л), ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- (предел определения 10^{-4} — 10^{-1} моль/л) и других ионов.

Полярографический метод предложен чешским ученым Я. Гейеровским в 1922 г. В этом методе строят кривые «напряжение — ток» для ячейки, у которой два (обычно ртутных) электрода. Один электрод капаящий, второй электрод неподвижный с большой площадью поверхности. В ячейку наливают анализируемый раствор. При прохождении тока анализируемые ионы осаждаются на капле ртути и растворяются в этой капле:



Напряжение ячейки определяется прежде всего потенциалом капаящего электрода, на котором возникает значительная концентрационная поляризация, так как он имеет небольшую площадь поверхности и соответственно высокую плотность тока (см. § 9.4). Восстановление его ионов протекает в режиме предельного тока (см. уравнение (9.19)), которое для капаящего электрода имеет вид

$$I_{\text{пр}} = K_1 D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c = K_2 c, \quad (16.3)$$

где K_1 , K_2 — константы; D — коэффициент диффузии; m — масса капли ртути; τ — время образования капли; c — концентрация анализируемого металла в растворе.

Потенциал ртутного электрода определяется природой разряжающихся ионов и током, зависящим от концентрации ионов:

$$E = E_{1/2} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{I}{I_{\text{пр}} - I}, \quad (16.4)$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полувольты, определяемый природой ионов; I — ток; $I_{\text{пр}}$ — предельный ток (см. уравнение (16.3)).

Если в растворе присутствуют разряжающиеся ионы одного вида, то полярографическая кривая (полярограмма) имеет одну волну; при наличии нескольких ионов — несколько волн (рис. 16.1). По значению потенциала полувольты определяют вид ионов, а по значению предельного тока — их концентрацию. Таким образом, полярографический метод позволяет определять концентрации нескольких ионов в растворе.

Кондуктометрия. Электрическая проводимость разбавленных растворов зависит от концентрации электролитов. Поэтому, определив электрическую проводимость и сравнив полученное значение со значением на калибровочном графике, можно найти концентрацию электролита в растворе. Методом кондуктометрии, например, определяют общее содержание примесей в воде высокой чистоты.

Хроматографический анализ. Анализ основан на хроматографии (см. § 6.3), позволяющей разделять двух- и многокомпонентные смеси газов, жидкостей и растворенных веществ методами сорбции в динамических условиях. Анализ проводят с помощью специальных приборов — хроматографов. Разработано несколько методов анализа, которые классифицируют по механизму процесса и природе частиц (молекулярная, ионообменная, осадительная, распределительная хроматография) и по формам применения (колоночная, капиллярная, тонкослойная и бумажная). *Молекулярная хроматография* осно-

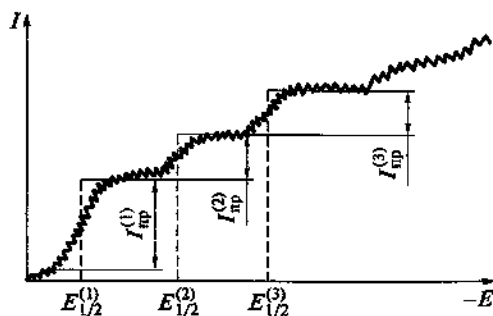


Рис. 16.1. Полярограмма раствора, содержащего несколько катионов

вана на различной адсорбируемости молекул на адсорбентах, *ионообменная хроматография* — на различной способности к обмену ионов раствора (см. § 8.6). В *осадительной хроматографии* используют различную растворимость осадков (см. § 8.6), образуемых компонентами анализируемой смеси при взаимодействии с реактивами, нанесенными на носитель. *Распределительная хроматография* базируется на различном распределении веществ между двумя несмешивающимися жидкостями (см. § 8.2). Молекулярную (жидкостную адсорбционную), ионообменную и осадительную хроматографию обычно проводят в хроматографических колонках с адсорбентом, ионообменным материалом или инертным носителем с реагентом соответственно. Распределительную хроматографию, как правило, выполняют на бумаге или в тонком слое абсорбента.

К достоинствам хроматографического метода анализа относятся быстрота и надежность, возможность определения нескольких компонентов смеси или раствора.

Оптические методы анализа. Эти методы основаны на измерении оптических свойств веществ и излучений, взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами анализируемого вещества, вызывающего излучение, поглощение или отражение лучей. Оптические методы анализа включают эмиссионные, люминесцентные и абсорбционные спектральные методы.

Методы, основанные на изучении спектров излучения (см. § 1.1), получили название *эмиссионных спектральных методов* анализа. В методе эмиссионной спектроскопии пробу вещества нагревают до очень высоких температур (2 000—15 000 °C). Вещество, испаряясь, диссоциирует на атомы или ионы, которые дают излучение. Проходя через спектрограф, излучение разлагается на компоненты в виде спектра цветных линий. Сравнение этого спектра со справочными данными о спектрах элементов позволяет определить вид элемента, а по интенсивности спектральных линий — количество вещества. Метод дает возможность определять микро- и ультрамикроколичества вещества, анализировать несколько элементов, причем за короткое время.

Разновидностью эмиссионного анализа является *эмиссионная пламенная фотометрия*, в которой исследуемый раствор вводит в бесцветную пламя горелки. По изменению цвета пламени судят о природе вещества, а по интенсивности окрашивания пламени — о концентрации вещества. Анализ выпол-

няют с помощью прибора — пламенного фотометра. Метод в основном используют для анализа щелочных, щелочноземельных металлов и магния.

Методы, основанные на свечении анализируемого вещества под действием ультрафиолетовых (фотолюминесценция), рентгеновских (рентгенолюминесценция) и радиоактивных (радиолюминесценция) лучей, называют *люминесцентными*. Некоторые вещества обладают люминесцентными свойствами, другие вещества могут люминесцировать после обработки специальными реагентами. Люминесцентный метод анализа характеризуется очень высокой чувствительностью ($\sim 10^{-13} - 10^{-10}$ г люминесцирующих примесей).

Методы, основанные на изучении спектров поглощения лучей анализируемыми веществами, получили название *абсорбционно-спектральных*. При прохождении через раствор свет или его компоненты поглощаются или отражаются. По величине поглощения или отражения лучей судят о природе и концентрации вещества.

В соответствии с *законом Бугера — Ламберта — Бера* зависимость изменения интенсивности потока света, прошедшего через раствор, от концентрации c окрашенного вещества в растворе выражается уравнением

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon lc, \quad (16.5)$$

где I_0 , I — интенсивность потока света, падающего на раствор и прошедшего через раствор соответственно; ε — коэффициент поглощения света, зависящий от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения); l — толщина слоя светопоглощающего раствора.

Измерив изменение интенсивности потока света, можно определить концентрацию анализируемого вещества. Определение ведут с помощью спектрофотометров и фотоколориметров. В спектрофотометрах используют монохроматическое излучение, в фотоколориметрах — видимый свет. Сравнивают полученные при измерении данные с градуировочными графиками, построенными с помощью стандартных растворов.

Если измеряют поглощение лучей атомами определяемого компонента, которые получают распылением раствора анализируемого вещества в пламени горелки, то метод называют *атомно-абсорбционным* (*атомно-абсорбционная спектроскопия*). Метод позволяет анализировать очень малые количества веществ. Оптический метод, основанный на отражении света твердыми частицами, взвешенными в растворе, называют *нефелометрическим*. Анализ проводят с помощью приборов нефелометров.

Таким образом, использование законов электрохимии, сорбции, эмиссии, поглощения или отражения излучения и взаимодействия частиц с магнитными полями позволило создать большое число инструментальных методов анализа, характеризующихся высокой чувствительностью, быстротой и надежностью определения, возможностью анализа многокомпонентных систем.

- ?** 16.9. Какие принципы лежат в основе потенциометрического и полярографического методов анализа?
- 16.10. Если концентрация ионов Ag^+ , Zn^{2+} , Bi^{3+} уменьшилась на порядок, то как изменились потенциалы электродов?
- 16.11. В чем различие принципов эмиссионного спектрального и абсорбционного спектрального методов анализа?
- 16.12. Чем отличаются методы спектрофотометрии и фотоколориметрии?

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПОНЯТИЯ

Изучив материал пятого раздела, вы должны усвоить следующие понятия, теории, закономерности:

1. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова.
2. Изомерия органических соединений.
3. Гомологические ряды.
4. Гомолитические реакции.
5. Гетеролитические реакции.
6. Алканы и алкены.
7. Диены и алкины.
8. Ароматические и алициклические углеводороды.
9. Галогенопроизводные углеводородов.
10. Спирты и фенолы.
11. Эфиры. Диоксин. Краун-эфиры.
12. Альдегиды и кетоны.
13. Карбоновые кислоты. Амины.
14. Органическое топливо и теплота его сгорания.
15. Полимеры: линейные, разветвленные, сетчатые.
16. Радикальная и ионная полимеризация.
17. Поликонденсация.
18. Аморфные полимеры: эластомеры и пластимеры.
19. Кристаллическое состояние полимеров.
20. Химические и физические свойства полимеров.
21. Применение полимеров.
22. Загрязнение окружающей среды.
23. Роль химии в охране воздушного бассейна.
24. Водородная и электрохимическая энергетика.
25. Роль химии в охране водного бассейна.
26. Химическая идентификация вещества.
27. Чистота вещества.
28. Химические методы анализа вещества.
29. Электрохимические методы анализа вещества.
30. Хроматографический анализ вещества.
31. Оптические методы анализа вещества.

ОСНОВНЫЕ НАВЫКИ

Изучив материал пятого раздела, вы должны уметь:

1. Составить структурные формулы органических веществ.
2. Составить структурные формулы изомеров.
3. Составить названия органических соединений разных классов.
4. Классифицировать химические реакции с участием органических соединений.

5. Определять виды химических связей в молекулах различных углеводов.
6. Классифицировать производные углеводов.
7. Рассчитать удельную теплоту сгорания различных видов органического топлива.
8. Написать реакции получения полимеров способом полимеризации.
9. Написать схему процесса получения полимера способом поликонденсации.
10. Представить схемы строения полимеров регулярной и нерегулярной структуры.
11. Находить различия в свойствах аморфных и кристаллических полимеров.
12. Понимать причины старения полимеров.
13. Выявлять зависимость физических свойств полимеров от их состава и структуры.
14. Определять области применения полимеров.
15. Понимать роль химии в решении экологических проблем.
16. Находить химические способы защиты воздушного бассейна от вредных выбросов.
17. Находить химические способы предотвращения загрязнения водного бассейна.
18. Предлагать способы очистки сточных вод от вредных компонентов.
19. Проводить качественный анализ для выявления того или иного вещества.
20. Выбирать реагенты для идентификации катионов или анионов.
21. Понимать принципы количественного химического анализа данного вещества.
22. Владеть титриметрическим методом количественного анализа.
23. Понимать принципы электрохимических, оптических и хроматографических методов инструментального анализа вещества.

Химия, изучающая вещества и законы их превращения, охватывает огромную область человеческих знаний. В настоящем учебнике изложены наиболее общие законы химии и химические процессы, которые либо не изучались, либо частично изучались в средней школе: квантово-механическая модель атомов и Периодический закон Д. И. Менделеева, модели химической связи в молекулах и твердых телах, элементы химической термодинамики, равновесие, законы химической кинетики, химические процессы в растворах, а также окислительно-восстановительные, электрохимические процессы и системы. Рассмотрены свойства металлов и неметаллов, некоторых органических соединений и полимеров, приведены основные понятия химической идентификации. Показано, что многие экологические проблемы обусловлены химическими процессами, вызванными деятельностью человека в различных сферах. Указаны возможности химии по защите окружающей среды.

Химия находится в непрерывном развитии. К особенностям современной химии можно отнести более глубокое раскрытие основных законов и развитие ее теоретических основ (законы поведения электронов в атомах и молекулах, теория химической связи, методы расчета структур молекул и твердых тел, теории химической кинетики, растворов, электрохимических процессов и др.). Вместе с тем перед химией стоят многие нерешенные пока задачи, такие как разработка общей теории растворов, координационных и кластерных соединений, катализа, развитие химии наноматериалов, твердого тела и др.

Теоретические законы и эксперименты позволяют химикам синтезировать новые соединения, которые находят применение в практике, например соединения благородных газов, соединения, обладающие высокотемпературной сверхпроводимостью, высокой ионной проводимостью (суперионики), фуллерены, полимеры с особыми свойствами, в том числе полимерные проводники первого и второго рода, соединения включения (клатраты) и слоистые соединения, конструкционная керамика, композиты, наноматериалы и т. д.

В значительной мере благодаря успехам химии создаются новые области промышленности, например получение топлива для атомной энергетики, полупроводниковая техника, производство интегральных и компьютерных схем, средств телекоммуникации, новых источников тока, криохимические, плазмохимические, мембранные технологии, нанотехнологии и др.

Важная роль отводится химии в решении кардинальных проблем, стоящих перед человечеством, таких как более полная комплексная переработка природного сырья, в том числе ископаемого топлива, освоение энергии Солнца, использование сырьевых богатств Мирового океана, борьба с болезнями, повышение плодородия почвы и продуктивности животноводства. Особенно ответственные задачи стоят перед химией в решении экологических проблем,

сохранении природной среды. В учебнике приведены некоторые примеры решения этих проблем, однако краткий курс химии мог включить в себя лишь относительно небольшое число таких примеров. Развитие химии приведет к открытию новых явлений, эффектов и процессов, а также новых материалов.

Полученные в курсе химии знания необходимы при изучении последующих дисциплин: сопротивление материалов, материаловедение, основы теплопередачи, различные технологические процессы и конструирование в электротехнике, электронике, микроэлектронике, радиотехнике, энергетике, авиационной и космической технике, машиностроении и приборостроении, в строительстве, металлургии и других направлениях подготовки бакалавров и специалистов.

Знание химии полезно в деятельности специалистов любой отрасли техники. Заранее невозможно предусмотреть все задачи, в решении которых потребуются химические знания. Понимание основных законов химии, умение пользоваться учебной, научной, специальной и справочной литературой, непрерывное повышение квалификации позволят будущим профессионалам находить оптимальные решения стоящих перед ними задач, в том числе с использованием законов химии, химических процессов и веществ.

Знание химии полезно каждому из нас, поскольку мы постоянно сталкиваемся с различными веществами и процессами. Научно-технический прогресс вызывает к жизни новые материалы, новые машины, аппараты и приборы, в которых широко использованы достижения химии.

Способы выражения концентрации раствора

Концентрация	Обозначение	Количество вещества (n), масса (m), объем (V)			Формула для расчета концентрации
		Растворяе- мое вещество В	Раствор	Растворитель	
Молярная концентрация (молярность)	c_B	n_B (моль)	V (м ³ , л)	До 1 м ³ , 1 л	$c_B = \frac{n_B}{V}$ (моль/м ³ , моль/л)
Молярная концентрация эквивалентов	$c_{\text{экв}}(B)$	$n(B)$ (моль-экв)	V (м ³ , л)	До 1 м ³ , 1 л	$c_{\text{экв}}(B) = \frac{n(B)}{V}$ (моль-экв/м ³ , моль-экв/л)
Моляльная концентрация (моляльность)	$c_m(B)$	n_B (моль)	—	m (кг)	$c_m(B) = \frac{n_B}{m}$ (моль/кг)
Массовая концентрация	ρ_B	m_B (кг)	V (м ³ , л)	—	$\rho_B = \frac{m_B}{V}$ (кг/м ³ , кг/л)
Титр	T_B	m_B (г)	V (мл, см ³)	—	$T_B = \frac{m_B}{V}$ (г/мл, г/см ³)
Молярная (молярная) доля*	x_B	n_B (моль)	$n_B + n_p$ (моль)	n_p (моль)	$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_p}$
Массовая доля*	w_B	m_B (кг)	$m_B + m_p$ (кг)	m_p (кг)	$w_B = \frac{m_B}{m_B + m_p}$
Объемная доля*	φ_B	V_B (м ³)	$V_B + V_p$ (м ³)	V_p (м ³)	$\varphi_B = \frac{V_B}{V_B + V_p}$

* Молярная, массовая и объемная доли могут быть выражены в процентах (умножением на 100), в промилле — ‰ (умножением на 1000), в частях на миллион — ppm (умножением на 10⁶) и в частях на миллиард — ppb (умножением на 10⁹).

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
Ag(к.)	0	0	42,69
AgBr(к.)	-99,16	-94,9	107,10
AgCl(к.)	-127,07	-109,70	96,11
Ag ₂ O(к.)	-30,56	-10,82	121,81
AgO(к.)	44,6	40,8	57,78
Al(к.)	0	0	28,32
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1 676,0	-1 580,0	50,94
Br ₂ (ж.)	0	0	152,3
Br ₂ (г.)	30,92	3,14	245,35
C(алмаз)	1,83	2,85	2,38
C(графит)	0	0	5,74
CO(г.)	-110,5	-137,14	197,54
CO ₂ (г.)	-393,51	-394,38	213,68
CH ₄ (г.)	-74,85	-50,79	186,19
C ₂ H ₂ (г.)	226,75	209,2	200,8
C ₂ H ₄ (г.)	52,28	68,11	219,4
C ₂ H ₆ (г.)	-84,68	-32,89	229,5
C ₃ H ₈ (г.)	-103,85	-23,49	269,9
C ₆ H ₆ (ж.)	49,0	124,5	172,8
CH ₃ OH(ж.)	-238,6	-166,23	126,8
C ₂ H ₅ OH(ж.)	-277,7	-174,76	160,7
Ca(к.)	0	0	41,42
CaCO ₃ (кальцит)	-1 207,1	-1 128,76	92,88
CaO(к.)	-635,5	-604,2	39,7
Ca(OH) ₂ (к.)	-986,2	-898,5	83,4
CaSO ₄ (к.)	-1 424	-1 318,3	106,7
Cl ₂ (г.)	0	0	222,96

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
Cr(к.)	0	0	23,76
Cr ₂ O ₃ (к.)	-1 141	-1 058	81,1
CrO ₃ (к.)	-594,5	-505,8	72,0
CuCl(к.)	-133,6	-116,0	91,2
CuCl ₂ (к.)	-172,4	-131,4	118,8
CuO(к.)	-165,0	-127,0	42,64
F ₂ (г.)	0	0	202,9
Fe(к.)	0	0	27,15
FeCl ₂ (к.)	-341,0	-301,7	120,1
FeCl ₃ (к.)	-390,8	-328,7	154,4
FeO(к.)	-263,7	-244,3	58,79
Fe ₂ O ₃ (к.)	-822,16	-740,98	89,96
Fe ₃ O ₄ (к.)	-1 117,7	-1 014,2	146,4
H(г.)	217,94	203,26	114,60
H ₂ (г.)	0	0	130,58
HBr(г.)	-35,98	-53,5	198,5
HCl(г.)	-92,3	-95,27	186,69
HCl(р.)	-166,9	-131,2	56,5
HF(г.)	-268,61	-270,7	173,51
HI(г.)	25,94	1,3	206,3
HNO ₃ (ж.)	-174,3	-80,3	156,6
H ₂ O(г.)	-241,82	-228,61	188,7
H ₂ O(ж.)	-285,84	-237,2	70,8
H ₂ O ₂ (ж.)	-187,8	-120,4	109,6
H ₂ S(г.)	-20,17	-33,01	205,6
HgO(к.)	-90,8	-58,3	70,3
I ₂ (к.)	0	0	116,73
I ₂ (г.)	62,24	19,4	260,58
KCl(к.)	-435,9	-408,3	82,7

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
KOH(к.)	-425,8	-380,2	59,41
LiOH(к.)	-487,8	-443,9	42,7
Li ₂ O(к.)	-598,7	-562,1	37,9
Mg(к.)	0	0	32,55
MgCl ₂ (к.)	-641,6	-592,1	89,6
MgO(к.)	-601,24	-569,4	26,94
Mg(OH) ₂ (к.)	-924,7	-833,8	63,14
MnO ₂ (к.)	-519,4	-464,8	53,14
N ₂ (г.)	0	0	191,5
NH ₃ (г.)	-46,19	-16,66	192,5
N ₂ H ₄ (ж.)	50,4	149,2	121,3
NH ₄ OH(р.)	-361,2	-254,2	165,4
NH ₄ Cl(к.)	-314,4	-203,0	94,6
NO(г.)	90,37	86,71	210,62
NO ₂ (г.)	33,50	51,8	240,45
N ₂ O ₄ (г.)	9,66	98,28	304,3
NaCl(к.)	-410,9	-384,0	72,33
NaOH(к.)	-427,8	-381,1	64,18
Na ₂ SO ₄ (к.)	-1 384,6	-1 266,8	149,4
Na ₂ CO ₃ (к.)	-1 130,9	-1 047,7	136,0
NaNO ₃ (р.)	-446,2	-372,4	207,0
Ni(к.)	0	0	29,86
NiO(к.)	-239,7	-211,7	38,0
O ₂ (г.)	0	0	205,04
O ₃ (г.)	142,3	163,4	238,8
O(г.)	247,5	230,1	161,0
P(белый)	0	0	41,1
Pb(к.)	0	0	64,9
PbSO ₄ (к.)	-918,1	-811,2	147,28

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
PbO ₂ (к.)	-276,6	-219,0	76,44
S(ромб.)	0	0	31,88
SO ₂ (г.)	-296,9	-300,4	248,1
SO ₃ (г.)	-395,2	-370,4	256,23
SiO ₂ (α-кварц)	-859,3	-805,0	41,8
Ti(к.)	0	0	30,6
TiCl ₄ (г.)	-758,9	-714,0	353,1
Zn(к.)	0	0	41,59
ZnO(к.)	-349,0	-318,2	43,5
ZnCl ₂ (к.)	-415,9	-369,2	108,4

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
($T = 298 \text{ K}$)**

Вещество	K_a	Вещество	K_a
HCOOH	$K = 1,77 \cdot 10^{-4}$	H ₃ BO ₃	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
CH ₃ COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$		$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$
HCN	$K = 7,9 \cdot 10^{-10}$		$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$	H ₂ O	$K = 1,8 \cdot 10^{-16}$
	$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	NH ₄ OH	$K = 1,79 \cdot 10^{-5}$
HF	$K = 6,61 \cdot 10^{-4}$	Al(OH) ₃	$K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
HNO ₂	$K = 4,6 \cdot 10^{-4}$	Zn(OH) ₂	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$
H ₂ SO ₃	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$		$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
	$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	Cd(OH) ₂	$K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$
H ₂ S	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$	Fe(OH) ₂	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$
	$K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$	Fe(OH) ₃	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$
H ₂ SiO ₃	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$		$K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$
	$K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$	Cu(OH) ₂	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$
H ₃ PO ₄	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$	Ni(OH) ₂	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
	$K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$	Cr(OH) ₃	$K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$
	$K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$	Ag(OH)	$K = 1,1 \cdot 10^{-4}$
HAlO ₂	$K = 6 \cdot 10^{-13}$	Pb(OH) ₂	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$
			$K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$

* При $T = 303 \text{ K}$.

**Произведения растворимости некоторых труднорастворимых
в воде соединений ($T = 298 \text{ K}$)**

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	NiS^*	$1,1 \cdot 10^{-27}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	PbCl_2	$2,12 \cdot 10^{-5}$
AgI	$9,7 \cdot 10^{-17}$	PbI_2	$9,8 \cdot 10^{-9}$
Ag_2SO_4	$7,7 \cdot 10^{-5}$	PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
BaCO_3	$8,1 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$
BaSO_4	$1,08 \cdot 10^{-10}$	AgOH	$1,93 \cdot 10^{-8}$
MgCO_3	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Al(OH)_3	$5,1 \cdot 10^{-33}$
CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Cr(OH)_3	$6,7 \cdot 10^{-31}$
CaSO_4	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Cu(OH)_2^*	$5,0 \cdot 10^{-19}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-25}$	Fe(OH)_2	$1,65 \cdot 10^{-15}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	Fe(OH)_3	$3,8 \cdot 10^{-38}$
CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	Mg(OH)_2	$5,5 \cdot 10^{-12}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	Ni(OH)_2	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Fe_2S_3^*	$1,0 \cdot 10^{-88}$	Pb(OH)_2	$1,0 \cdot 10^{-15}$
MnS	$2,0 \cdot 10^{-15}$	Zn(OH)_2	$1,3 \cdot 10^{-17}$

* При $T = 293 \text{ K}$.

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{н}}$	Комплексный ион	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{н}}$
$[\text{AgEn}]^+$	20	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	25	$1 \cdot 10^{-24}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	25	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	25	$1 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	30	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	25	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{AgBr}_2]^-$	25	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	22	$5,3 \cdot 10^{-20}$
$[\text{AgEDTA}]^{2-}$	20	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	25	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	20	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	25	$1,48 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	18	$8 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	25	$4 \cdot 10^{-42}$
$[\text{CaEDTA}]^{2-}$	20	$2,58 \cdot 10^{-11}$	$[\text{MgEDTA}]^{2-}$	20	$2,4 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	25	$7,56 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	25	$1,12 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cd}(\text{En})_2]^{2+}$	25	$6 \cdot 10^{-11}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	25	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$[\text{CdEDTA}]^{2-}$	20	$3,3 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Ni}(\text{En})_2]^{2+}$	25	$8,32 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	25	$1,41 \cdot 10^{-19}$	$[\text{NiEDTA}]^{2-}$	20	$3,54 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	30	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{PbBr}_4]^{2-}$	25	$1 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Co}(\text{En})_2]^{2+}$	25	$2,19 \cdot 10^{-11}$	$[\text{PbI}_3]^-$	25	$2,22 \cdot 10^{-5}$
$[\text{CoEDTA}]^{2-}$	20	$7,9 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	25	$4,74 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	25	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	25	$3,4 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	30	$2,14 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	30	$3,46 \cdot 10^{-10}$
$[\text{CuEDTA}]^{2-}$	20	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Zn}(\text{En})_2]^{2+}$	25	$8,5 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$	25	$7,41 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	25	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	25	$9,6 \cdot 10^{-29}$	$[\text{ZnEDTA}]^{2-}$	20	$3,2 \cdot 10^{-17}$
			$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	18	$1,3 \cdot 10^{-17}$

Примечание. En — этилендиамин $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$; EDTA — этилендиамин-тетрауксусная кислота (комплексон).

Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов ($T = 298 \text{ K}$)

Электрод	Электродная реакция	$E^\circ, \text{В}$
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2,925
K^+/K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2,923
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
La^{3+}/La	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$	-2,522
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,628
V^{2+}/V	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1,186
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,180
Cr^{2+}/Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,913
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
H^+/H_2	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
O_2/OH^-	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^-$	+0,401

Электрод	Электродная реакция	E° , В
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,799
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	+0,987
Br_2/Br^-	$\frac{1}{2}\text{Br}_2 + e = \text{Br}^-$	+1,065
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+1,200
Cl_2/Cl^-	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e = \text{Cl}^-$	+1,359
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1,691
H_2/H^-	$\frac{1}{2}\text{H}_2 + e = \text{H}^-$	+2,200
F_2/F^-	$\frac{1}{2}\text{F}_2 + e = \text{F}^-$	+2,866

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ($T = 298 \text{ K}$)

Электрод	Электродная реакция	$E^\circ, \text{В}$
$\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$	$\text{Sm}^{3+} + e = \text{Sm}^{2+}$	-1,15
$\text{In}^{3+}/\text{In}^+$	$\text{In}^{3+} + 2e = \text{In}^+$	-0,40
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	$\text{V}^{3+} + e = \text{V}^{2+}$	-0,256
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,153
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,16
$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S}(\text{p.}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,303
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
I_3/I^-	$\text{I}_3 + 2e = 3\text{I}^-$	+0,536
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+$	$\text{Ti}^{3+} + 2e = \text{Ti}^+$	+1,25
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{HClO}_2/\text{HClO}$	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,64
$\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,81
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01

Параметры некоторых первичных элементов

Электрохимическая система	Растворитель	Среднее напряжение, В	Удельная энергия		Срок годности, годы
			Вт · ч/кг	Вт · ч/м ³	
Zn NH ₄ Cl MnO ₂	Вода	1,1 — 1,3	45 — 60	100 — 130	0,5 — 2
Zn KOH MnO ₂	Вода	1,1 — 1,3	60 — 90	150 — 210	1,5 — 3
Zn KOH O ₂ , C	Вода	1,1 — 1,25	100 — 200	300 — 500	2 — 3
Zn KOH Ag ₂ O	Вода	1,5 — 1,6	110 — 130	200 — 300	2 — 3
Mg NaCl CuCl	Вода	1,1 — 1,3	30 — 60	60 — 100	10
Li LiClO ₄ FeS ₂	ПК—ДМЭ*	1,5 — 1,6	130 — 200	260 — 400	5
Li LiClO ₄ MnO ₂	ПК*	2,8 — 3,0	150 — 300	300 — 600	5 — 10
Li LiAlCl ₄ SOCl ₂	SOCl ₂	3,0 — 3,5	300 — 600	500 — 1100	5 — 10

* ПК — пропиленкарбонат; ДМЭ — диметоксиэтан.

Параметры аккумуляторов

Электрохимическая система	Среднее напряжение, В	Удельная энергия		КПД, %	Наработка, число циклов
		Вт · ч/кг	Вт · ч/м ³		
Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂	1,8 — 2,0	10 — 35	20 — 75	70 — 80	300* — 1 000**
Cd KOH NiOOH	1,2 — 1,24	10 — 38	40 — 80	55 — 65	500 — 2 500
Fe KOH NiOOH	1,2 — 1,3	20 — 35	40 — 75	50 — 55	500 — 2 500
MH _x KOH NiOOH	1,2 — 1,26	40 — 70	60 — 120	60 — 70	1 000
Li _x C LiAsF ₆ , ЭК + + ДЭК Li _x CoO ₂ ***	2,5 — 3,0	90 — 160	180 — 300	60 — 70	1 000
Li _x C LiBF ₄ , ЭК + + ДМК + ДЭК FePO ₄	3,6	120 — 140	190 — 210	60 — 70	2 000

* Стартерный.

** Стационарный.

*** ЭК — этиленкарбонат; ДЭК — диэтилкарбонат.

ВВЕДЕНИЕ

1. $3,7 \cdot 10^{-8}$ г. 2. а) 47,997; б) 310,172; в) 180,155; 3. а) $M(\text{CH}_4) = 16,043$ г/моль; б) $M(\text{HNO}_3) = 63,01$ г/моль; в) $M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342,128$ г/моль. 4. а) $M_{\text{эк}}(^{1/2}\text{Sn}^{4+}) = 59,3$ г/моль; б) $M_{\text{эк}}(\text{Sn}^{4+}) = 118,7$ г/моль. 5. а) $M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{3+}) = 55,85$ г/моль; б) $M_{\text{эк}}(^{1/3}\text{Fe}^{3+}) = 18,62$ г/моль; 6. 0,327 г.

ГЛАВА 1

1.4. $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-34}$ м. 1.5. $Z_M = 18$, $Z_N = 32$.

ГЛАВА 2

2.1. $E(\text{H}-\text{O}) = 463$ кДж/моль.

ГЛАВА 3

3.6. 0,030 нм; 0,038 нм; H_2O .

ГЛАВА 4

4.1. $p_{\text{CO}_2} = 40$ кПа; $p_{\text{H}_2} = 60$ кПа; $x_{\text{CO}_2} = 40\%$; $x_{\text{H}_2} = 60\%$; $w_{\text{CO}_2} = 93,6\%$; $w_{\text{H}_2} = 6,4\%$. 4.2. 2,6%. 4.3. 8,18%. 4.4. $M_{\text{O}_2} = 32$ г/моль; $M_{\text{H}_2} = 4$ г/моль. 4.6. 0,51 кг. 4.7. 200 м³. 4.9. В 200 раз. 4.10. 94, 72, 53 °C. 4.16. 4,8 кДж/моль.

ГЛАВА 5

5.4. $\Delta U = 50$ кДж/моль. 5.11. а) $\Delta H_{298}^\circ = +90,37$ кДж/моль; б) $\Delta H_{298}^\circ = -56,87$ кДж/моль. 5.12. 8 960 т. 5.13. $\Delta H_{298}^\circ = -843,84$ кДж/моль. 5.15. 705 кДж/моль. 5.16. 1 295,5 кДж/моль; 57,8 МДж/м³. 5.17. 585,76 кДж/моль. 5.18. 100 мин. 5.25. -21 Дж/(моль · К). 5.26. $T\Delta S = -1,55$ кДж/моль, $\Delta H = -802,34$ кДж/моль. 5.29. $T > 426$ К. 5.32. $\Delta G_{298}^\circ = -70$ кДж/моль. 5.33. $\Delta G_{298}^\circ = -39,6$ кДж/моль. 5.34. $T_p = 456$ К. 5.35. $K_{p,298} = 10^3$. 5.36. а) +0,22 К⁻¹; б) -0,32 К⁻¹.

ГЛАВА 6

6.2. $[\text{CO}] = 0,04$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,02$ моль/л. 6.10. 60 м²/см³. 6.11. $\Theta = 0,5$. 6.13. $\lg a = \lg K_\Phi + n \lg c$.

ГЛАВА 7

7.1. а). 7.2. [л²/(моль² · с)]. 7.3. $1 \cdot 10^{-3}$ моль/(л · с). 7.4. $n = 2$; реакция многостадийная. 7.5. $\tau_{1/2} = 6,93 \cdot 10^5$ с; $\Delta c = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 7.6. $v_{\text{max}} = 10^{-12}$ моль/(л · с); $\tau_{1/2} = 10^8$ с. 7.7. $k = 10^{-5}$

м/с, $v_s = 10^{-2}$ моль/(м²·с). 7.8. $\Delta G^\circ = -22,8$ кДж/моль. 7.9. $\gamma = 2$. 7.10. В $6,6 \cdot 10^4$ раз. 7.11. $E_a = 191$ кДж/моль. 7.15. $v = kc_{\text{NO}_2}^2$. 7.21. $\lambda = 1164$ нм. 7.22. $\lambda = 270$ нм. 7.23. $\lambda = 7200$ нм. 7.24. В $132,5 \cdot 10^{11}$ раз. 7.25. $36,4$ кДж/моль. 7.26. В $7,6 \cdot 10^6$ раз.

ГЛАВА 8

8.3. а) 8,4 Па; б) 0,16 К; в) 0,55 К; г) 780 кПа. 8.7. $c = 0,15$ моль/л; 0,9 мас. %. 8.10. $1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 8.12. $I = 0,004$; $a_{\text{K}^+} = 0,0086$ моль/л; $a_{\text{Cl}^-} = 0,026$ моль/л; $a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0043$ моль/л. 8.14. а) 3,07; б) 1,37; в) 11,96; г) 10,48. 8.18. а) 7,94; б) 5,28; в) 9,17. 8.19. 2 г.

ГЛАВА 9

9.3. 360 К. 9.4. $\Delta G^\circ = -89$ кДж/моль. 9.5. $\Delta G^\circ = -411,2$ кДж/моль. 9.8. $5,36$ кА·ч. 9.9. $E_s^\circ = 1,59$ В; 53,6 ч. 9.10. $-0,807$ В. 9.11. $E_s^\circ = 2,18$ В. 9.12. $E_s^\circ = 0,059$ В. 9.14. а) не изменится; б) увеличится на $0,0295$ В. 9.15. $E_s^\circ = 0,43$ В. 9.17. $1,41$ В; $0,57$ В. 9.18. $i_{\text{пр}} = 19,3$ А/м², $\Delta E = 0,028$ В, $m = 366,9$ г. 9.19. 10 кА и 3А ; 418 л и $1,25$ л. 9.20. 112 л Cl_2 и 6 л O_2 на аноде. 9.21. $9,8$ г H_2SO_4 ; $0,2$ г H_2 . 9.22. $10,72$ ч. 9.23. $1,47$ ч; 523 л; 307 л. 9.24. $0,16$ ч. 9.25. $E_s^\circ = 1,86$ В. 9.26. $E_s^\circ = 1,04$ В. 9.27. $E_s^\circ = 2,17$ В.

ГЛАВА 10

10.1. 1 мкм/ч. 10.2. $0,5$ г/(м²·сут). 10.3. 170 г/(м²·год). 10.4. $4 \cdot 10^{-39}$ Па; 1000 К. 10.5. В $3,3$ и $2,1$ раза. 10.6. В $2,53$ раза. 10.13. 10^5 ч ≈ 11 лет.

ГЛАВА 11

11.9. $T_p = 2225$ К. 11.16. а) не может; б) может. 11.20. $\Delta G_{298}^\circ = -472,85$ кДж/моль, $E_s^\circ = 2,45$ В.

ГЛАВА 12

12.3. $15,8$ г. 12.4. $\Delta H_{298}^\circ = -84,66$ кДж/моль. 12.5. $0,23$ л. 12.6. До $T < 386$ К. 12.10. $4,0$, $4,0$, $8,0$ ммоль/л. 12.11. 80 мг/л. 12.12. $0,75$ ммоль. 12.13. 4 ммоль-экв/л. 12.14. На $169,45$ мг/л. 12.20. $14,6$ г HCl и $13,8$ г NO_2 . 12.25. 32 кг S , 16 кг O_2 , 64 кг SO_2 .

ГЛАВА 13

13.9. $19,94$ МДж/кг. 13.10. $11,71$ МДж/м³. 13.11. $\Delta H_{298}^\circ = -128,1$ кДж/моль, $K_{298} = 1,7 \cdot 10^5$, $T_p = 380$ К.

ГЛАВА 15

15.1. В 112400 раз. 15.4. $6,09 \cdot 10^7$ кг. 15.7. 5 ч. 15.8. На 56 мг/л. 15.9. На 112 мг/л. 15.10. На $300,9$ мг/л. 15.11. $5,1$ кг/ч.

ГЛАВА 16

16.2. 20 мкг. 16.3. а) не обнаружатся; б) обнаружатся. 16.4. а) $0,273$ г; б) $0,305$ г; в) $0,486$ г. 16.6. $0,1$ моль экв/л; $0,1$ моль/л. 16.7. $0,2$ моль/л; $0,1$ моль; $0,0098$ г/мл. 16.8. 10 ммоль/л. 16.10. а) $59,5$ мВ; б) $29,7$ мВ; в) $19,8$ мВ.

- Абсорбция 144
Авогадро постоянная 8
Адсорбция 144, 179, 438
Азот 22, 55, 357, 358
Азотная кислота 361
Аквакомплексы 65
Аккумуляторы 272
Активации энергия 162
Активированный уголь 148
Активности коэффициент 200
Активность ионов водорода 202
Актиноиды 23
Акцептор 40, 97
Акцепторные примеси 97
Алителирование 292
Алкалиены 380
Алканы 379
Алкены 379
Алкины 380
Аллюотропия 88, 303, 352
Алмаз 90, 352
Альдегиды 387
Алюминий 320
Алюмосиликаты 322, 355
Амины 390
Аммиак 47, 360
Аморфное состояние 85
Амфотерность 194
Анизотропия 86
Анионирование 217, 350
Анионит 217
Анод 238, 241, 255
Анодирование 265, 292
Анодная обработка 264
Анодный процесс 238
Антидетонаторы 170, 395
Антропогенные выбросы 422
Ассоциаты 62, 82, 190
Атом(ы) 14, 15
— многоэлектронные 20
— радиус 28
Атомная гибридизация 44
Атомная масса 8
Атомные орбитали 17
Атомный спектр 14
Ацетилен 380

Бензин 393
Бензол 381
Бериллий 318
Бертоллиды 10
Блуждающие токи 296
Бор 351
Бром 367
Бронзы 319, 335
Броуновское движение 83, 221

Валентность 36
Валентных связей метод 35, 41
Ванадий 328
Ван-дер-ваальсовы силы 58
Вещество
— анизотропное 86
— жидкое состояние 82
— изотропное 85
— количество 8
— коллоидное состояние 219
— кристаллическое состояние 85
Взаимодействие
— диполь-дипольное 58
— дисперсионное 59
— индукционное 58
— межмолекулярное 59
Вода 343
— ассоциация 345
— диаграмма состояния 140
— жесткость 347
— круговорот 346
— обессоливание химическое 350
— примеси 346
— строение молекулы 344, 345
— умягчение 349
Водоподготовка 348

Водород

- атомарный 15, 34, 54, 341
- изотопы 341
- получение 343
- спектр 15
- Водородная связь 60
- Водородная шкала потенциалов 242
- Водородная энергетика 430
- Водородный показатель 203
- Волновая функция 17
- Волокна полимерные 413
- Вольфрам 328
- Воронение 292
- Восстановление 228
- Вулканизация 410
- Высокотемпературные сверхпроводники 99
- Вязкость 83

Газ(ы)

- водяной 392
- генераторный 392
- коксовый 392
- природный 393
- смешанный 393
- Газификация угля подземная 393
- Галогены 367
- Гальванические покрытия 263
- Гафний 328
- Гели 223
- Германий 357
- Гетерогенный катализ 179
- Гетерогенные равновесия 136
- Гетерогенные реакции 136, 151
- Гетерогенные системы 74
- Гетеролитический разрыв связи 376
- Гидрогенизация 393
- Гидролиз 210
- Гомогенный катализ 177
- Гомогенные реакции 151
- Гомогенные системы 74
- Гомолитический разрыв связи 376
- Гомологические ряды 373
- Графит 90, 352
- Графен 101, 352
- Гудрон нефтяной 393

Давление

- осмотическое 186
- над растворами 185
- насыщенных паров 83
- относительное 76

- парциальное 75
- Дальтонида 10
- Дативные связи 69
- Двойной электрический слой 236, 237
- Деполаризация
- водородная 283
- кислородная 283
- Десорбция 144
- Деструктивные методы очистки 438
- Деструкция полимеров 410
- Дефект массы 13
- Дефекты кристаллов 97
- Диаграмма
- плавкости 141, 314
- состав — свойство 140
- состояния 139
- Диализ 225
- Диоксины 386
- Диполь 34
- индуцированный 58
- мгновенный 59
- электрический момент 35
- Дисперсная фаза 218
- Дисперсные системы 218
- Диссоциация электролитическая 189, 190
- степень 191
- Дистилляционный метод очистки 312
- Диффузия 159
- коэффициент 159
- Дизлектрики 96
- Дизлектрическая проницаемость 412
- Доля вещества
- массовая 461
- молярная (мольная) 76, 461
- объемная 76, 461
- Донорно-акцепторный механизм образования связи 40
- Донорные примеси 96

Емкость элемента 267

Железо 331

- Жидкие кристаллы 84
- Жидкое состояние 82

Закон

- Авогадро 77
- Бугера — Ламберта — Бера 456
- действующих масс 130, 154
- Генри 193
- Гесса 111
- Дальтона 11

Закон

- идеальных газов 77
- Лавуазье — Лапласа 108
- Оствальда 198
- Периодический Д. И. Менделеева 22
- постоянства состава вещества 10
- распределения Нернста — Шилова 188
- Рауля 185
- сохранения массы и энергии 6, 107
- термодинамики второй 121, 122
- термодинамики первый 107
- термодинамики третий 120
- Фарадея 235
- фотохимии 171
- эквивалентов 10

Заряд

- аккумулятора 272
- электрона 12

Защита металлов от коррозии 290

Защитные покрытия

- металлические 291
- неметаллические 292

Золи 219

Золото 334

Зона

- валентная 95
- запрещенная 95
- проводимости 95

Зонная теория кристаллов 94

Идентификация химическая 443

Известкование воды 349

Изобара равновесия 131

Изомерия 71, 374

- положения 72, 374

- пространственная 375

Изоморфизм вещества 86

Изотерма адсорбции 145

- Вант-Гоффа 128

Изотопы 13

Ингибиторы

- коррозии 295
- полимеризации 402

Индикаторы кислотно-основные 206

Инициирование реакции 169

Инструментальные методы анализа 452

Интермедиаы 165

Интеркалирование (интеркаляция) 93, 274

Интерметаллические соединения 314, 274

Иод 367

Иониты 217, 350

Ионная атмосфера 199

Ионная сила 201

Ионное произведение воды 202

Ионообменные мембраны 271, 413

Ионный обмен 217, 350, 437

Ионы

- комплексные 64
- нуклеофильные 377

Кадмий 336

Калий 317

Кальций 319

Капрон 403

Карбоксильная группа 387

Карбин 88, 353

Карбонильные группы 387

Карбонилы металлов 65

Карбоновые кислоты 387

Катализ 175

Катализатор 175

Катионирование 217, 350

Катионит 217

Катод 238

Катодная защита 294

Катодные процессы 238

Каучук 409

- бутадиеновый 419

- бутадиеนนитрильный 419

- полиуретановый 420

- хлоропеновый 419

Качественный анализ 445

Квант 14

Квантовое число

- главное 17
- магнитное 19
- орбитальное 18
- спиновое 19

Квантово-механическая модель атома 16

Керамика 356

Керметы 315

Керосин 393

Кетоны 387

Кинетика химическая 151

Кислород 363

Кислота

- акриловая 388
- аминокaproновая 404
- бензойная 388
- масляная 388
- муравьиная 388
- терефталевая 388
- уксусная 388
- щавелевая 388

Кислотные дожди 427
Кластеры 66
Клатраты 93
Клеи 414
Коагуляция 224
Кобальт 331
Кокс 391
Количество вещества 8
Количественный анализ 448
Коллоидные частицы 220
Комплексные соединения 64
— внешняя сфера 64
— внутренняя сфера 64
— координационное число 64
Комплексообразователи 64
Комплексы
— анионные 64
— заряд 64
— катионные 64
— константа нестойкости 215
Комплексоны 65
Композиты 315
Компонент 139
Конверсия пароводяная 392
Константа
— гидролиза 212
— диссоциации 197
— криоскопическая 186
— скорости реакции 153
— равновесия 129
— эбулиоскопическая 185
Концентрация
— молярная 76
— молярная эквивалентов 461
— предельно допустимая 76
Коррозионные микроэлементы 284
Коррозия 276
— блуждающими токами 296
— газовая 277, 278
— местная 277
— равномерная 277
— с выделением водорода 283
— скорость 279
— с поглощением кислорода 283
— химическая 276, 278
— электрохимическая 277, 282
Коэффициент изотонический 191
Краун-эфиры 386
Крекинг 393
Кремний 354
Кремнийорганические полимеры 420
Криохимия 164

Кристаллы
— жидкие 84
— ионные 90
— ковалентные 88
— металлические 90
— молекулярные 88
— переменного состава 98
— с несколькими типами связей 91
Кристаллические полимеры 408

Лазеры 172, 233
Лаки 414
Лакокрасочные покрытия 293
Лантаноиды 23
Легирование металлов 290
Лиганды 64
Лимитирующие примеси 444
Литий 318
Люминесценция 456
Люминофоры 337

Магний 318
Мазут 393
Марганец 330
Масла
— моторные 397
— трансмиссионные 398
Массовое число 13
Медь 334
Металлы 95, 303
— высокой чистоты 311, 312
— коррозия 276
— пассивация 288
— платиновые 331
— тугоплавкие 305
— щелочные 317
— щелочноземельные 319
Метанол 384

Метод
— валентных связей 35
— молекулярных орбиталей 49
— физико-химического анализа 140
«Микроследы» 444
Мицелла 220
Молекула(ы) 7
— неполярные 48
— полярные 48
— пространственная конфигурация 46
Молекулярная орбиталь 50
— разрыхляющая 50
— связывающая 50

Молекулярность реакции 165
Молекулярные сита 148
Молибден 328
Моль 8
Молярная (мольная) доля 76
Моальность 461
Мономеры 400
Муравьиный альдегид 387
Мышьяк 358

Найлон 405, 406
Наноматериалы 99, 270, 432
Натрий 317
Нафталин 381
Нафтенy 382
Нейтрон 13
Нефть 393
Никель 331
Ниобий 328

Обменный механизм 36
Озон 173, 364
Озоновый слой 173
Окислители 228
Окислительно-восстановительное титрование 452
Окислительно-восстановительные потенциалы 247
Окислительно-восстановительные процессы 228
Окисляемость 347
Октановое число 395
Олигомеры 400
Олово 322
Оптические изомеры 375
Оптические методы анализа 455
Орбитали
— атомные 17, 19
— гибридные (гибридные) 44
— молекулярные 50
Органические соединения 373
— алифатические 375, 379
— высокомолекулярные 400
— ароматические 381
— галогенопроизводные углеводородов 383
— гетероциклические 375
— классификация 375
— непредельные 375, 379, 380
Осмий 331
Осмоз 186
Осмотическое давление 186

Относительная атомная масса 8
Относительная активность 128, 187
Относительная концентрация 109, 128
Относительная молекулярная масса 8
Относительное давление 109, 128
Относительное парциальное давление 128

Палладий 331
Парниковый эффект 81, 428
Перегонка нефти 393
Переходные металлы 323
Период полупревращения 155
Периодическая система элементов 22
Пероксид водорода 365
Пиролиз 391
Плазменное состояние 81
Плазмохимия 164
Пластификатор 414
Пластмассы 414
Пластомеры 409
Платина 331
Платиновые металлы 331
Пленки полимерные 414
Поверхностно-активные вещества 146
Поверхностное натяжение 143
Полиамиды 418
Полиацетилен 401, 413
Поливинилхлорид (полихлорвинил) 418
Поликонденсация 404
Полимеризация
— в газовой фазе 404
— в массе 403
— в суспензии 404
— в эмульсии 403
— ионная 402
— радикальная 401
Полимеры
— кремнийорганические 420
— линейные 407
— стереорегулярные 407
Полиметилметакрилат 401
Полиморфизм 88
Полинга шкала электроотрицательностей 28, 29
Полистирол 401, 418
Политетрафторэтилен 418
Полиуретаны 419
Полиэтилен 401
Полупроводники 96
— органические 412
— собственные 96
— примесные 96

Полупроницаемые мембраны 186

Поляризация

— диэлектриков 411, 412

— концентрационная 252

— электрохимическая 252, 253

Постоянная

— Авогадро 8

— Планка 15

— универсальная газовая 77

— Фарадея 235

Правило

— Вант-Гоффа 161

— Хунда 21

— ионной силы 201

— Клетковского 21

— октета 32

— Пирсона 216

— Ребиндера 149

— фаз 139

— 18 электронов 217

Предел обнаружения 444

Принцип

— Ле Шателье 133

— минимальной энергии 21

— Паули 21

Природная вода 346

Природный газ 393

Произведение растворимости 209

Промотор 176

Простое вещество 7, 303

Протектор 294

Протон 13

Протонная теория кислот и оснований 194

Процессы

— изобарические 106

— изотермические 106

— изохорические 106

— самопроизвольные 119

Работа 107

Равновесие

— адсорбционное 143

— гетерогенное 136

— смещение 133

— термодинамическое 124

— химическое 129

— фазовое 138

Радиус атома 28

Разряд аккумулятора 272

Распределение Максвелла — Больцмана 78

Растворы 184

— буферные 207

— гипертонические 187

— давление пара 185

— замерзание 185

— идеальные 184

— изотонические 187

— кипение 185

— коллоидные 219

— концентрация 76

— насыщенные 193, 313

— твердые 141

— электролитов 196

Растворимость 193

Рафинирование металлов 262

Реакции

— восстановления 228

— в растворах электролитов 208

— второго порядка 156

— гетерогенные 151

— гидролиза 210

— гомогенные 151

— обратимые 157

— одностадийные 166

— окисления 228

— первого порядка 154

— поликонденсации 404

— полимеризации 400

— порядок 153

— скорость 151

— сложные 166

— транспортные 138

— фотохимические 171

— цепные 170

— экзотермические 108

— эндотермические 108

Реактопласты 414

Регенеративные методы очистки 436

Рений 328

Решетка кристаллическая 86

Родий 331

Ртуть 335

Рубидий 317

Рутений 331

Сверхпроводимость 75

Свинец 322

Связь химическая 31

— водородная 60

— дативная 69

— двойная 42

— делокализованная 43

- Связь химическая
 - дельта-связь 42
 - длина 32
 - ионная 33
 - ковалентная 32, 34
 - кратность (порядок) 43
 - металлическая 90
 - направленность 34
 - насыщаемость 34
 - пи-связь 42
 - полярность 34
 - сигма-связь 42
 - тройная 43
 - энергия 32
- Селен 365
- Сера 365
- Серебро 334
- Серная кислота 367
- Силикаты 355
- Синтез-газ 392
- Системы
 - бивариантные 140
 - гетерогенные 74
 - гомогенные 74
 - дисперсные 218
 - изолированные 121, 122
 - инвариантные 140
 - моновариантные 140
 - параметры 75
 - функции состояния 106
 - химические 75
- «Следы» 444
- Скорость
 - гетерогенной реакции 158
 - гомогенной реакции 151
 - коррозии 279, 285
 - реакции истинная 152
 - реакции средняя 151
- Смазочные материалы 396
- Соединения
 - включения 93
 - кластерные 66
 - координационные 64
 - переменного состава 98
- Сольватация 189
- Сольваты 190
- Сорбция 144
- Состояние
 - агрегатное 74
 - аморфное 85
 - газообразное 74, 77
 - жидкое 74, 82
 - кристаллическое 85
 - сверхкритическое 140
 - стандартное 108, 109
 - твердое 74, 85
- Состояние полимеров
 - высокоэластическое 409
 - вязкотекучее 409
 - стеклообразное 409
- Спектральные методы анализа 455
- Спирты 384
- Сплавы 313
 - интерметаллиды 314
 - твердые растворы 313
 - эвтектические 313
- Сродство к электрону 28
- Стали
 - жаропрочные 330
 - легированные 330
 - углеродистые 333
- Стандартное состояние вещества 108, 109
- Старение полимеров 410
- Стекло 355
- Степень
 - гидролиза 211
 - диссоциации 191
 - кристалличности 408
 - окисления 227
- Сточные воды 435
- Суперионики 98
- Сурьма 358
- Сухая перегонка топлива 391
- Твердые растворы 141
- Теллур 365
- Температура 75
 - замерзания 185
 - кипения 185
 - кристаллизации 185
 - стандартная 75
- Теория
 - Баландина 179
 - Бора 14
 - Буглерова 373
 - зонная 95
 - квантово-механическая 16
 - кислот и оснований 193
 - молекулярно-кинетическая 78, 82
 - поля кристаллического 69
- Тепловой эффект
 - адсорбции 144
 - растворения 192

- химической реакции 108
- фазовых превращений 118
- Теплота 107
- Теплота сгорания топлива 115
- Термодинамическая вероятность состоя-
ния 120
- Термодинамические параметры 105
- Термодинамические функции 106
- Термохимические законы 111
 - расчеты 111
 - уравнения 109
- Тетраэтилсвинец 395
- Титан 328
- Титр 450
- Титриметрический метод анализа 450
- Титрование 450
- Топливные элементы 269
 - высокотемпературные 271
 - кислородно-водородные 269
 - низкотемпературные 271
- Топливо 391
 - газовое 393
 - жидкое 393
 - твердое 391
- Торф 391
- Углерод 352
- Уголь 391
- Ультрамикрометод 444
- «Ультрамикроследы» 444
- Уравнение
 - Аррениуса 161
 - Ван-дер-Ваальса 79
 - Вант-Гоффа 187
 - Генри 145
 - де Бройля 17
 - Ленгмюра 145
 - Менделеева — Клапейрона 77
 - Нернста 244
 - кинетическое 153
 - Тафеля 253
 - Фрейндлиха 146
 - Эйнштейна 6
- Фаза 75
- Фазовое превращение 118
- Ферменты 178
- Физико-химический анализ 140
- Фосфор 362
- Фотометрия 455
- Фотохимия 171
- Фреоны 383

- Фтор 367
- Фторопласт 418
- Фуллерены 353
- Функциональные группы 389
- Халькогены 363
- Хелаты 65
- Химическая идентификация 443
- Химическая кинетика 151
- Химическая коррозия 278
- Химическая связь 31
- Химические источники тока 267
- Химические методы анализа 448
- Химические методы очистки 312
- Химические способы покрытия 232
- Химический элемент 7
- Хладоны 383
- Хлор 367
- Хром 328
- Хроматография 149, 189
- Хроматографический метод ана-
лиза 454
- Цемент 356
- Цеолиты 148
- Циклоалканы 382
- Цинк 335
- Цирконий 328
- Эвтектика 141
- Эквивалент 10
- Экологические проблемы 422
- Экстракция 188
- Эластомеры 409
- Электрод
 - водородный стандартный 242
 - газовый 244
 - ионселективный 249
 - металлический 243
 - окислительно-восстановитель-
ный 247
 - стеклянный 249
- Электродвижущая сила 239
 - измерение 240
 - стандартная 240
- Электролиз 255
 - водных растворов 257
 - расплавов 255
- Электролиты
 - сильные 191
 - слабые 191
 - твердые 98

- Электромобиль 434
- Электронные облака 17
- Электронные подболочки 18
- Электроосмос 222
- Электроотрицательность 28
- Электрофорез 222
- Электрохимическая защита 293
- Электрохимические методы анализа 453
- Электрохимические методы очистки 312
- Электрохимическая энергетика 432
 - энергоустановки 269, 432—434
- Элементы
 - гальванические 267
 - марганцево-цинковые 268
 - с неводными растворами 269
 - топливные 269
- Эмалирование 292
- Энергия
 - активации 162
 - внутренняя 106
 - Гиббса 123
 - ионизации 27
 - кристаллической решетки 114
 - связи 113
- Энтальпия 108
 - образования химических соединений 110
- Энтальпийный фактор реакции 119, 122
- Энтропия 119, 120
- Энтропийный фактор реакции 122
- Этанол 385
- Этиленгликоль 384
- Этилендиаминтетрауксусная кислота 65
- Эфиры 386
- Эффект
 - Ребиндера 149
 - Тиндаля 221
- Ячейка элементарная 86

Основная литература

- Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. — М. : Высш. шк., 2008.
- Зайцев О.С.* Общая химия / О.С. Зайцев. — М. : Химия, 1990.
- Карапетьянц М.Х.* Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. — М. : Химия, 2003.
- Коровин Н.В.* Лабораторные работы по химии / Н.В. Коровин, Э.М. Мингулина, Н.Г. Рыжова ; под ред. Н.В. Коровина. — М. : Высш. шк., 2007.
- Общая химия / под ред. Е.М. Соколовской. — М. : Изд-во МГУ, 1990.
- Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н.В. Коровина. — М. : Высш. шк., 2008.
- Суворов А.В.* Общая химия / А.В. Суворов, А.Б. Никольский. — СПб. : Химия, 2000.
- Угай А.Я.* Общая и неорганическая химия / А.Я. Угай. — М. : Высш. шк., 2007.

Дополнительная литература

- Березин Б.Д.* Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. — М. : Высш. шк., 2003.
- Браун Н.Т.* Химия в центре наук / Н.Т. Браун, Г.Ю. Лемей. — М. : Мир, 1993.
- Васильев В.П.* Аналитическая химия : в 2 ч. / В.П. Васильев. — М. : Высш. шк., 1989.
- Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / под ред. Ю.А. Ершова. — М. : Высш. шк., 2007.
- Рамсден Э.Н.* Начало современной химии / Э.Н. Рамсден. — Л. : Химия, 1989.
- Фримантл М.* Химия в действии : в 2 ч. / М. Фримантл. — М. : Мир, 1991.
- Цитович И.К.* Курс аналитической химии / И.К. Цитович. — М. : Высш. шк., 1994.

Предисловие к тринадцатому изданию	3
Предисловие к двенадцатому изданию	5
Введение	6

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава 1. Строение атомов и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	12
§ 1.1. Первые модели строения атома	12
§ 1.2. Квантово-механическая модель строения атома водорода	16
§ 1.3. Строение многоэлектронных атомов	20
§ 1.4. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	22
§ 1.5. Периодическое изменение свойств элементов (простых веществ) и их соединений	27
Глава 2. Химическая связь	31
§ 2.1. Определение и характеристики химической связи	31
§ 2.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей	34
§ 2.3. Пространственная структура молекул	42
§ 2.4. Метод молекулярных орбиталей	49
§ 2.5. Электронные структуры некоторых молекул по методу молекулярных орбиталей	54
Глава 3. Взаимодействия между молекулами. Координационные соединения	58
§ 3.1. Ван-дер-ваальсовы силы	58
§ 3.2. Водородная связь	60
§ 3.3. Координационные (комплексные) и кластерные соединения	63
§ 3.4. Природа химической связи в комплексах. Строение и свойства координационных соединений	67
Глава 4. Взаимодействия между частицами веществ в различных агрегатных состояниях и свойства веществ	74
§ 4.1. Агрегатные состояния веществ. Химические системы	74
§ 4.2. Газообразное состояние вещества	77
§ 4.3. Жидкое состояние вещества	82
§ 4.4. Твердые вещества	85
§ 4.5. Понятие о зонной теории кристаллов	94
§ 4.6. Реальные кристаллы. Соединения переменного состава	97
§ 4.7. Наноматериалы	99

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Глава 5. Энергетика химических процессов. Химическое равновесие	105
§ 5.1. Энергетические эффекты химических реакций	105
§ 5.2. Термохимические расчеты	111
§ 5.3. Энтропия и ее изменение при химической реакции	119
§ 5.4. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и направление химических реакций.....	123
§ 5.5. Химическое равновесие	129
Глава 6. Равновесия в гетерогенных системах	136
§ 6.1. Химическое равновесие в гетерогенных системах.....	136
§ 6.2. Фазовое равновесие	138
§ 6.3. Адсорбционное равновесие	143
Глава 7. Химическая кинетика. Катализ	151
§ 7.1. Скорость химических реакций.....	151
§ 7.2. Влияние температуры на скорость реакций	161
§ 7.3. Механизм химических реакций.....	165
§ 7.4. Фотохимические процессы	171
§ 7.5. Катализ.....	175

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

РАСТВОРЫ. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Глава 8. Растворы. Дисперсные системы	184
§ 8.1. Общие свойства растворов.....	184
§ 8.2. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями	188
§ 8.3. Химические равновесия в растворах	189
§ 8.4. Водные растворы электролитов.....	196
§ 8.5. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель	202
§ 8.6. Равновесия в растворах электролитов	208
§ 8.7. Дисперсные системы. Коллоидные растворы	218
Глава 9. Электрохимические процессы	227
§ 9.1. Окислительно-восстановительные процессы	227
§ 9.2. Основные понятия об электрохимических процессах.....	234
§ 9.3. Электродные потенциалы.....	241
§ 9.4. Кинетика электродных процессов. Поляризация	250
§ 9.5. Электролиз.....	255
§ 9.6. Химические источники тока.....	267
Глава 10. Химическая и электрохимическая коррозия металлов. Способы защиты от коррозии	276
§ 10.1. Определение и классификация коррозионных процессов	276
§ 10.2. Химическая коррозия	278
§ 10.3. Электрохимическая коррозия	282
§ 10.4. Защита металлов от коррозии.....	290

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава 11. Химия металлов	303
§ 11.1. Простые вещества и соединения	303
§ 11.2. Физические и химические свойства металлов	305
§ 11.3. Способы получения металлов	309
§ 11.4. Металлические сплавы и композиты	313
§ 11.5. Металлы 1-й и 2-й групп (<i>s</i> -элементы) Периодической системы Д. И. Менделеева	316
§ 11.6. Некоторые металлы 13-й и 14-й групп (<i>p</i> -элементы) Периодической системы Д. И. Менделеева	320
§ 11.7. Основные закономерности химии <i>d</i> -элементов	323
§ 11.8. Химия <i>d</i> -элементов 4 — 10-й групп Периодической системы Д. И. Менделеева	328
§ 11.9. Химия <i>d</i> -элементов 11-й и 12-й групп Периодической системы Д. И. Менделеева	334
Глава 12. Химия неметаллов	338
§ 12.1. Некоторые общие свойства, распространение и способы получения неметаллов	338
§ 12.2. Водород	341
§ 12.3. Химия воды	343
§ 12.4. Бор. Элементы 14-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева	351
§ 12.5. Элементы 15-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева	357
§ 12.6. Элементы 16-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева	363
§ 12.7. Элементы 17-й группы Периодической системы Д. И. Менделеева	367

РАЗДЕЛ ПЯТЫЙ

ЭЛЕМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава 13. Элементы органической химии	373
§ 13.1. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова	373
§ 13.2. Углеводороды	377
§ 13.3. Производные углеводородов	383
§ 13.4. Состав, свойства и переработка органического топлива	391
§ 13.5. Химия смазок, охлаждающих и гидравлических жидкостей	396
Глава 14. Органические полимерные материалы	400
§ 14.1. Методы получения полимеров	400
§ 14.2. Строение полимеров	407
§ 14.3. Свойства полимеров	410
§ 14.4. Применение полимеров	413
Глава 15. Химия и экология	422
§ 15.1. Некоторые экологические проблемы общества	422
§ 15.2. Химические аспекты охраны воздушного бассейна	425
§ 15.3. Химические аспекты охраны водного бассейна	435
§ 15.4. Химические аспекты утилизации твердых отходов	440

Глава 16. Химическая идентификация и анализ вещества	443
§ 16.1. Химическая идентификация вещества	443
§ 16.2. Количественный анализ. Химические методы анализа вещества	448
§ 16.3. Инструментальные методы анализа	452
Заклoчение.....	459
Приложения	461
Ответы	474
Предметный указатель.....	476
Список литературы.....	486

Учебное издание

Коровин Николай Васильевич

Общая химия

Учебник

Редактор *И. Б. Ковалева*

Технический редактор *О. Н. Крайнова*

Компьютерная верстка: *Л. М. Беляева, И. В. Постникова*

Корректор *Л. В. Гаврилина*

Изд. № 113115885. Подписано в печать 05.08.2011. Формат 70 × 100/16. Гарнитура «Ньютон».
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 40,3. Тираж 1 500 экз. Заказ № 6323.

ООО «Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru

125252, Москва, ул. Зорге, д. 15, корп. 1, пом. 266.

Адрес для корреспонденции: 129085, Москва, пр-т Мира, 101В, стр. 1, а/я 48.

Тел./факс: (495) 648-0507, 616-00-29.

Санитарно-эпидемиологическое заключение № РОСС RU. AE51. Н 14964 от 21.12.2010.

ОАО «Тверской полиграфический комбинат». 170024, г. Тверь, пр-т Ленина, 5.

Телефон: (4822) 44-52-03, 44-50-34. Телефон/факс (4822) 44-42-15

Home page — www.tverpk.ru





Предлагаем вашему вниманию следующие книги:

Е. В. БАТАЕВА, А. А. БУДАНОВА

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Объем 160 с.

В учебном пособии предложены задачи и упражнения различных уровней сложности по основным разделам общей химии. Приведены краткие теоретические сведения: основные законы, определения и формулы, необходимые для решения задач, а также справочные данные о свойствах веществ. Рассмотрены примеры решения типовых задач.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

Б. Д. СУММ

ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Объем 240 с.

В учебном пособии представлено современное состояние коллоидной химии, ее прикладное значение применительно к новым материалам и технологиям с учетом наиболее крупных научных достижений за последние 20—25 лет. Подробно изложены основы коллоидной химии: поверхностные и капиллярные явления, термодинамика поверхностей раздела фаз, адсорбция поверхностно-активных веществ, мицеллярные системы, электроповерхностные явления, устойчивость и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем, ультрадисперсные системы («наносистемы»). Рассмотрены главные процессы коллоидной химии: коагуляция, коалесценция, седиментация, образование коллоидных структур.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

А. А. АФАНАСЬЕВ, А. А. ПОГОНИН, А. Г. СХИРТЛАДЗЕ

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Объем 240 с.

В учебнике приведены элементы теорий подобия и размерностей. Отражены представления о классических измерительных системах, элементах современной физической картины мира, стабильности фундаментальных физических по-

стоянных. Рассмотрены соотношение неопределенностей Гейзенберга, принцип дополнительности, принципы создания современной эталонной базы на основе стабильности объектов микромира, сущность физических явлений и эффектов и физические основы измерительных преобразователей в машиностроении.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

В.Б.АРЗАМАСОВ, А.Н.ВОЛЧКОВ, В.А.ГОЛОВИН И ДР.

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Объем 448 с.

В учебнике рассмотрены механические свойства и методы испытаний конструкционных металлических материалов. Изложены основы производства и особенности формирования структуры сплавов на основе железа, а также цветных сплавов на основе алюминия, магния, меди, никеля и др. Описаны неметаллические композиционные и порошковые материалы. Изложены основы сварочного процесса и разных видов механической обработки заготовок. Дан системный анализ методов изготовления деталей.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

А.Н.КОВШОВ, Ю.Ф.НАЗАРОВ, И.М.ИБРАГИМОВ

ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ В ТЕХНИКЕ

Объем 240 с.

В учебном пособии изложены основные понятия нанотехнологии и принципы моделирования наносистем. Представлены методы исследования, анализа и сборки наноструктур. Приведены сведения о природных и искусственных наноматериалах. Рассмотрены достижения нанотехнологии в различных областях науки и техники.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования. Может быть полезно специалистам, занимающимся вопросами применения нанотехнологии в технике.

В.А.АЛЕШИН, К.М.ДУНАЕВА, А.И.ЖИРОВ И ДР.

ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Объем 384 с.

В учебном пособии приведены практические задания по физико-химическим основам неорганической химии, химии элементов. Подробно описана методи-

ка выполнения лабораторных работ. Большое внимание уделено технике проведения химического эксперимента. Дано подробное описание методик синтезов повышенной сложности.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА: В 2 Т.

Т. 1: Ю. М. ГЛУБОКОВ, В. А. ГОЛОВACHEVA, В. И. ДВОРКИН И ДР. — 351 с.; Т. 2: Н. В. АЛОВ, И. А. ВАСИЛЕНКО, М. А. ГОЛЬДШТРАХ И ДР. — 416 с.

В двух томах учебника представлено современное состояние аналитической химии с учетом новейших научных достижений. Изложены теоретические основы аналитической химии, рассмотрены химические методы анализа, включая гравиметрические и титриметрические, методы разделения и концентрирования, хроматографические и электрохимические методы анализа. Представлены физико-химические методы анализа: атомная и молекулярная спектроскопия, рентгеновские, ядерно-физические и кинетические методы. Охарактеризованы особенности технического производственного контроля. Особое внимание уделено новым направлениям в аналитической химии: миниатюризированным системам анализа, химическим сенсорам. Подробно описано применение статистических методов в пробоотборе и извлечении информации при обработке аналитического сигнала.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования. Может быть полезен аспирантам, преподавателям и научным работникам.

М. Г. ШАТРОВ, И. Е. ИВАНОВ, С. А. ПРИШВИН И ДР.

ТЕПЛОТЕХНИКА

Объем 288 с.

В первой части рассмотрены основные понятия и законы термодинамики и их реализация при анализе процессов с идеальным и реальным газами, в термодинамике газовых потоков, термодинамических циклах поршневых и газотурбинных двигателей внутреннего сгорания, паросиловых установках, обратные циклы в холодильных установках и тепловых насосах. Во второй части изложены основные положения процессов переноса теплоты, особенности различных видов теплообмена, их реализация при теплопередаче и в теплообменных аппаратах. В третьей части содержится описание топливно-энергетических ресурсов, различных групп потребителей энергетических ресурсов, показателей энергосбережения, подходов к энергосбережению, рассмотрены экологические проблемы энергетики и отражены перспективные направления развития энергетики.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования. Может быть полезен для аспирантов и инженеров.

Г.М.ВОЛКОВ, В.М.ЗУЕВ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Объем 400 с.

В учебнике изложены критерии оценки и особенности формирования потребительских свойств современных материалов технического назначения, представлена их классификация. Рассмотрены основные свойства и обусловленные ими области рационального применения металлических, неметаллических и композиционных материалов. Показаны перспективы использования наноматериалов в различных отраслях промышленного производства. Приведены контрольные задания по основным разделам курса.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

В.С.КУШНЕР, А.С.ВЕРЕЩАКА, А.Г.СХИРТЛАДЗЕ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Объем 416 с.

В учебнике рассмотрены основные металлургические и машиностроительные технологические способы получения металлов и сплавов, формообразования заготовок и деталей машин литьем, резанием, обработкой давлением, сваркой. Описание технологических процессов основано на рассмотрении их физической сущности и предваряется теоретическими сведениями о тепловых, механических и термомеханических закономерностях.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования.

А.В.КНОТЬКО, И.А.ПРЕСНЯКОВ

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Объем 304 с.

В учебном пособии рассмотрена химия твердого тела как последовательность взаимосвязанных областей: химическая связь в твердых телах, основы статистической физики твердого тела, химия дефектов структуры и нестехиометрия, фазовые диаграммы, химические и физико-химические превращения в твердых телах. Описаны методы синтеза и исследования твердофазных материалов.

Для студентов старших курсов учреждений высшего профессионального образования.

www.academia-moscow.ru

Ю.Д. СЕМЧИКОВ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Объем 368 с.

В учебнике изложены современные представления о строении, свойствах, синтезе и химических превращениях полимеров, приведены сведения о важнейших природных и синтетических полимерах. Книга содержит все основные разделы физики и химии полимеров, включая сведения о последних достижениях в этих областях. Широкий охват материала, наряду с фундаментальностью, доступностью и иллюстративностью изложения, позволит читателю, и прежде всего студенту, сформировать полную и ясную картину о физической природе и особенностях полимерного состояния вещества, не прибегая к разрозненным сведениям из отдельных учебных изданий.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования. Может быть использован научными сотрудниками и инженерами, работающими в области высокомолекулярных соединений.

В.А. РОГОВ, Г.Г. ПОЗНЯК

СОВРЕМЕННЫЕ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ЗАГОТОВКИ

Объем 336 с.

В учебном пособии рассмотрены конструкционные материалы, используемые в современном машиностроении при изготовлении различных деталей механизмов и машин. Описаны особенности получения композиционных наноструктурных материалов, виды и способы нанесения многофункциональных покрытий. Приведены сведения, касающиеся штамповочного и литейного производства.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования. Может быть полезно специалистам машиностроительного производства.



Издательский центр «Академия»

*Учебная литература
для профессионального
образования*

Наши книги можно приобрести (оптом и в розницу)

Москва:

129085, Москва, пр-т Мира, д. 101в, стр. 1
(м. Алексеевская)
Тел.: (495) 648-0507, факс: (495) 616-0029
E-mail: sale@academia-moscow.ru

Филмалы:

ООО ОИЦ «Академия-Северо-Запад»
190020, Санкт-Петербург, наб. Обводного канала,
д. 211-213, литер «В»
Тел./факс: (812) 251-9253, 575-3229
E-mail: fspbacad@peterstar.ru

Приволжский

603101, Нижний Новгород, пр. Молодежный,
д. 31, корп. 3
Тел./факс: (831) 259-7431, 259-7432, 259-7433
E-mail: pf-academia@bk.ru

Уральский

620142, Екатеринбург, ул. Чапаева, д. 1а, оф. 12а
Тел.: (343) 257-1006
Факс: (343) 257-3473
E-mail: academia-ural@mail.ru

Сибирский

630009, Новосибирск, ул. Добролюбова, д. 31, корп. 4, а/я 73
Тел./факс: (383) 362-2145, 362-2146
E-mail: academia_sibir@mail.ru

Дальневосточный

680038, Хабаровск, ул. Серышева, д. 22, оф. 519, 520, 523
Тел./факс: (4212) 56-8810
E-mail: fildtdv-academia@yandex.ru

Южный

344082, Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская,
д. 10/65
Тел.: (863) 203-5512
Факс: (863) 269-5365
E-mail: academia-UG@mail.ru

Представительства:

в Республике Татарстан
420034, Казань, ул. Горсоветская,
д. 17/1, офис 36
Тел./факс: (843) 562-1045
E-mail: academia_kazan@mail.ru

в Республике Дагестан
Тел.: 8-928-982-9248

www.academia-moscow.ru

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																									
		(1) I (11)	(2) II (12)	(13) III (3)	(14) IV (4)	(15) V (5)	(16) VI (6)	(17) VII (7)	VIII (8)	VIII (9)	VIII (10)	(18) VIII															
1	1	H1,0079 ВОДОРОД 1s¹																He4,0026 ГЕЛИЙ 1s²									
2	2	Li6,94 ЛИТИЙ 2s¹	Be9,0122 БЕРИЛЛИЙ 2s²	B10,81 БОР 2s²2p¹	C12,011 УГЛЕРОД 2s²2p²	N14,007 АЗОТ 2s²2p³	O15,999 КИСЛОРОД 2s²2p⁴	F18,998 ФТОР 2s²2p⁵									Ne20,180 НЕОН 2s²2p⁶										
3	3	Na22,99 НАТРИЙ 3s¹	Mg24,305 МАГНИЙ 3s²	Al26,982 АЛЮМИНИЙ 3s²3p¹	Si28,086 КРЕМНИЙ 3s²3p²	P30,974 ФОСФОР 3s²3p³	S32,06 СЕРА 3s²3p⁴	Cl35,453 ХЛОР 3s²3p⁵									Ar39,948 АРГОН 3s²3p⁶										
4	4	K39,098 КАЛИЙ 4s¹	Ca40,078 КАЛЬЦИЙ 4s²	21 Sc 4d¹4s²	22 Ti 3d²4s²	23 V 3d³4s²	24 Cr 3d⁵4s¹	25 Mn 3d⁵4s²	26 Fe 3d⁶4s²	27 Co 3d⁷4s²	28 Ni 3d⁸4s²																
	5	29 Cu 3d¹⁰4s¹	30 Zn 3d¹⁰4s²	31 Ga 4s²4p¹	32 Ge 4s²4p²	33 As 4s²4p³	34 Se 4s²4p⁴	35 Br 4s²4p⁵										36 Kr 4s²4p⁶									
5	6	Rb85,468 РУБИДИЙ 5s¹	Sr87,62 СТРОНЦИЙ 5s²	39 Y 4d¹5s²	40 Zr 4d²5s²	41 Nb 4d⁴5s¹	42 Mo 4d⁵5s¹	43 Tc 4d⁵5s²	44 Ru 4d⁷5s¹	45 Rh 4d⁸5s¹	46 Pd 4d¹⁰5s⁰																
	7	47 Ag 4d¹⁰5s¹	48 Cd 4d¹⁰5s²	49 In 5s²5p¹	50 Sn 5s²5p²	51 Sb 5s²5p³	52 Te 5s²5p⁴	53 I 5s²5p⁵										54 Xe 5s²5p⁶									
6	8	Cs132,91 ЦЕЗИЙ 6s¹	56 Ba 6s²	57 *La 5d¹6s²	72 Hf 5d²6s²	73 Ta 5d³6s²	74 W 5d⁴6s²	75 Re 5d⁵6s²	76 Os 5d⁶6s²	77 Ir 5d⁷6s²	78 Pt 5d⁹6s¹																
	9	79 Au 5d¹⁰6s¹	80 Hg 5d¹⁰6s²	81 Tl 6s²6p¹	82 Pb 6s²6p²	83 Bi 6s²6p³	84 Po 6s²6p⁴	85 At 6s²6p⁵										86 Rn 6s²6p⁶									
7	10	Fr [223] ФРАНЦИЙ 7s¹	Ra [226] РАДИЙ 7s²	89 **Ac 6d¹7s²	104 Rf [261]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]																
	11	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 [284]	114 [289]	115 [288]	116 [293]	117 [294]									118 [294]										
ФОРМУЛА ВЫСШЕГО ОКСИДА		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄											
ФОРМУЛА ЛЕТАЧЕГО ВОДОРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ						RH ₄		RH ₃		H ₂ R		HR															
* ЛАНТАНОИДЫ																											
58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
140,12	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	140,91	4f ³ 6s ²	144,24	4f ⁴ 6s ²	[145]	4f ⁵ 6s ²	150,36	4f ⁶ 6s ²	151,96	4f ⁷ 6s ²	157,25	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	158,93	4f ⁹ 6s ²	162,50	4f ¹⁰ 6s ²	164,93	4f ¹¹ 6s ²	167,26	4f ¹² 6s ²	168,93	4f ¹³ 6s ²	173,05	4f ¹⁴ 6s ²	174,97	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
ЦЕРИЙ		ПРАЗЕОДИМ		НЕОДИМ		ПРОМЕТИЙ		САМАРИЙ		ЕВРОПИЙ		ГАДОЛИНИЙ		ТЕРБИЙ		ДИСПРОЗИЙ		ГОЛЬМИЙ		ЭРБИЙ		ТУЛИЙ		ИТТЕРБИЙ		ЛЮТЕЦИЙ	
** АКТИНОИДЫ																											
90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
232,04	6d ² 7s ²	231,04	5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	238,03	5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	[237]	5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	[244]	5f ⁷ 7s ²	[243]	5f ⁷ 7s ²	[247]	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	[247]	5f ⁷ 7s ²	[251]	5f ¹⁰ 7s ²	[252]	5f ¹¹ 7s ²	[257]	5f ¹² 7s ²	[258]	5f ¹³ 7s ²	[259]	5f ¹⁴ 7s ²	[262]	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
ТОРИЙ		ПРОТАКТИНИЙ		УРАН		НЕПТУНИЙ		ПУТОНИЙ		АМЕРИЦИЙ		КЮРИЙ		БЕРКЛИЙ		КАЛИФОРНИЙ		ЭЙНШТЕЙНИЙ		ФЕРМИЙ		МЕНДЕЛЕВИЙ		НОБЕЛИЙ		ЛОУРЕНСИЙ	

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ISBN 978-5-7695-8015-4



9 785769 580154

Издательский центр «Академия»
www.academia-moscow.ru