Н.В.Коровин ОБЩАЯ ХИМИЯ

ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА УЧЕБНИКОВ

Н.В.Коровин

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ВЫСШАЯ ШКОЛА

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ I	II	III	IV	V
1	I	**H** 1 1,00794 $1s^1$ ВОДОРОД				
2	II	**Li** 3 $6{,}94_1$ $2s^1$ ЛИТИЙ	**Be** 4 9,01218 $2s^2$ БЕРИЛЛИЙ	**B** 5 10,81 $2p^1$ БОР	**C** 6 12,011 $2p^2$ УГЛЕРОД	**N** 7 14,0067 $2p^3$ АЗОТ
3	III	**Na** 11 22,98977 $3s^1$ НАТРИЙ	**Mg** 12 24,305 $3s^2$ МАГНИЙ	**Al** 13 26,98154 $3p^1$ АЛЮМИНИЙ	**Si** 14 $28{,}085_5$ $3p^2$ КРЕМНИЙ	**P** 15 30,97376 $3p^3$ ФОСФОР
4	IV	**K** 19 $39{,}098_3$ $4s^1$ КАЛИЙ	**Ca** 20 40,08 $4s^2$ КАЛЬЦИЙ	**Sc** 21 44,9559 $3d^14s^2$ СКАНДИЙ	**Ti** 22 47,90 $3d^24s^2$ ТИТАН	**V** 23 50,9415 $3d^34s^2$ ВАНАДИЙ
	V	**Cu** 29 $63{,}54_6$ $3d^{10}4s^1$ МЕДЬ	**Zn** 30 65,38 $4s^2$ ЦИНК	**Ga** 31 69,72 $4p^1$ ГАЛЛИЙ	**Ge** 32 $72{,}5_9$ $4p^2$ ГЕРМАНИЙ	**As** 33 74,9216 $4p^3$ МЫШЬЯК
5	VI	**Rb** 37 $85{,}467_8$ $5s^1$ РУБИДИЙ	**Sr** 38 87,62 $5s^2$ СТРОНЦИЙ	**Y** 39 88,9059 $4d^15s^2$ ИТТРИЙ	**Zr** 40 91,22 $4d^25s^2$ ЦИРКОНИЙ	**Nb** 41 92,9064 $4d^45s^1$ НИОБИЙ
	VII	**Ag** 47 107,8682 $5s^1$ СЕРЕБРО	**Cd** 48 112,41 $5s^2$ КАДМИЙ	**In** 49 114,82 $5p^1$ ИНДИЙ	**Sn** 50 $118{,}6_9$ $5p^2$ ОЛОВО	**Sb** 51 $121{,}7_5$ $5p^3$ СУРЬМА
6	VIII	**Cs** 55 132,9054 $6s^1$ ЦЕЗИЙ	**Ba** 56 137,33 $6s^2$ БАРИЙ	57**La**—**Lu**71 *	**Hf** 72 $178{,}4_9$ $5d^26s^2$ ГАФНИЙ	**Ta** 73 $180{,}947_9$ $5d^36s^2$ ТАНТАЛ
	IX	**Au** 79 196,9665 $5d^{10}6s^1$ ЗОЛОТО	**Hg** 80 $200{,}5_9$ $6s^2$ РТУТЬ	**Tl** 81 204,383 $6p^1$ ТАЛЛИЙ	**Pb** 82 207,2 $6p^2$ СВИНЕЦ	**Bi** 83 208,9804 $6p^3$ ВИСМУТ
7	X	**Fr** 87 223,0197 $7s^1$ ФРАНЦИЙ	**Ra** 88 226,0254 $7s^2$ РАДИЙ	89**Ac**—**Lr**103 **	**Rf** 104 [261] $6d^27s^2$ РЕЗЕРФОРДИЙ	**Db** 105 [262] $6d^37s^2$ ДУБНИЙ

* ЛАНТАНОИДЫ

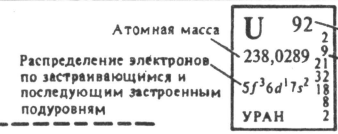
La 57 $138{,}905_5$ $5d^16s^2$ ЛАНТАН	**Ce** 58 140,12 $4f^26s^2$ ЦЕРИЙ	**Pr** 59 140,9077 $4f^36s^2$ ПРАЗЕОДИМ	**Nd** 60 $144{,}2_4$ $4f^46s^2$ НЕОДИМ	**Pm** 61 [145] $4f^56s^2$ ПРОМЕТИЙ	**Sm** 62 150,4 $4f^66s^2$ САМАРИЙ	**Eu** 63 151,96 $4f^76s^2$ ЕВРОПИЙ	**Gd** 64 $157{,}2_5$ $4f^75d^16s^2$ ГАДОЛИНИЙ

** АКТИНОИДЫ

Ac 89 227,0278 $6d^17s^2$ АКТИНИЙ	**Th** 90 232,0381 $6d^27s^2$ ТОРИЙ	**Pa** 91 231,0359 $5f^26d^17s^2$ ПРОТАКТИНИЙ	**U** 92 $238{,}02_9$ $5f^36d^17s^2$ УРАН	**Np** 93 237,0482 $5f^46d^17s^2$ НЕПТУНИЙ	**Pu** 94 244,0642 $5f^67s^2$ ПЛУТОНИЙ	**Am** 95 243,0614 $5f^77s^2$ АМЕРИЦИЙ	**Cm** 96 247,0703 $5f^76d^17s^2$ КЮРИЙ

ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ЭЛЕМЕНТОВ								
VI	VII	VIII						
	H							2 **He** 4,00260 $1s^2$ ГЕЛИЙ
8 **O** 15,999$_4$ 2 6 $2p^4$ КИСЛОРОД	9 **F** 18,998403 2 7 $2p^5$ ФТОР							10 **Ne** 20,179 2 8 $2p^6$ НЕОН
16 **S** 32,06 2 8 6 $3p^4$ СЕРА	17 **Cl** 35,453 2 8 7 $3p^5$ ХЛОР							18 **Ar** 39,948 2 8 8 $3p^6$ АРГОН
Cr 24 51,996 1 13 $3d^5 4s^1$ ХРОМ	**Mn** 25 54,9380 2 13 $3d^5 4s^2$ МАРГАНЕЦ	**Fe** 26 55,847 2 14 $3d^6 4s^2$ ЖЕЛЕЗО	**Co** 27 58,9332 2 15 $3d^7 4s^2$ КОБАЛЬТ	**Ni** 28 58,70 2 16 $3d^8 4s^2$ НИКЕЛЬ				
34 **Se** 78,96 2 8 18 6 $4p^4$ СЕЛЕН	35 **Br** 79,904 2 8 18 7 $4p^5$ БРОМ							36 **Kr** 83,80 2 8 18 8 $4p^6$ КРИПТОН
Mo 42 95,94 1 13 18 $4d^5 5s^1$ МОЛИБДЕН	**Tc** 43 98,9062 2 13 18 $4d^5 5s^2$ ТЕХНЕЦИЙ	**Ru** 44 101,07 1 15 18 $4d^7 5s^1$ РУТЕНИЙ	**Rh** 45 102,9055 1 16 18 $4d^8 5s^1$ РОДИЙ	**Pd** 46 106,4 0 18 18 $4d^{10} 5s^0$ ПАЛЛАДИЙ				
52 **Te** 127,60 2 18 18 6 $5p^4$ ТЕЛЛУР	53 **I** 126,9045 2 18 18 7 $5p^5$ ИОД							54 **Xe** 131,29 2 8 18 18 8 $5p^6$ КСЕНОН
W 74 183,85 2 12 32 18 $5d^4 6s^2$ ВОЛЬФРАМ	**Re** 75 186,207 2 13 32 18 $5d^5 6s^2$ РЕНИЙ	**Os** 76 190,2 2 14 32 18 $5d^6 6s^2$ ОСМИЙ	**Ir** 77 192,22 2 15 32 18 $5d^7 6s^2$ ИРИДИЙ	**Pt** 78 195,08 1 17 32 18 $5d^9 6s^1$ ПЛАТИНА				
84 **Po** 208,9824 2 18 32 18 6 $6p^4$ ПОЛОНИЙ	85 **At** 209,9871 2 18 32 18 7 $6p^5$ АСТАТ							86 **Rn** 222,0176 2 8 18 32 18 8 $6p^6$ РАДОН



Атомные массы приведены по Международной таблице 1983 г.
Точность последней значащей цифры ±1 или ±3, если она выделена мелким шрифтом.
В квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устойчивых изотопов.
Названия и символы элементов, приведенные в круглых скобках, не являются общепринятыми.

О И Д Ы

Tb 65 158,9254 2 8 18 27 8 2 $4f^9 6s^2$ ТЕРБИЙ	**Dy** 66 162,50 2 8 18 28 8 2 $4f^{10} 6s^2$ ДИСПРОЗИЙ	**Ho** 67 164,9304 2 8 18 29 8 2 $4f^{11} 6s^2$ ГОЛЬМИЙ	**Er** 68 167,26 2 8 18 30 8 2 $4f^{12} 6s^2$ ЭРБИЙ	**Tm** 69 168,9342 2 8 18 31 8 2 $4f^{13} 6s^2$ ТУЛИЙ	**Yb** 70 173,04 2 8 18 32 8 2 $4f^{14} 6s^2$ ИТТЕРБИЙ	**Lu** 71 174,967 2 9 18 32 8 2 $5d^1 6s^2$ ЛЮТЕЦИЙ

О И Д Ы

Bk 97 247,0703 2 9 26 32 18 8 2 $5f^8 6d^1 7s^2$ БЕРКЛИЙ	**Cf** 98 251,0796 2 8 28 32 18 8 2 $5f^{10} 7s^2$ КАЛИФОРНИЙ	**Es** 99 252,0828 2 8 29 32 18 8 2 $5f^{11} 7s^2$ ЭЙНШТЕЙНИЙ	**Fm** 100 257,0951 2 8 30 32 18 8 2 $5f^{12} 7s^2$ ФЕРМИЙ	**Md** 101 258,097 2 8 31 32 18 8 2 $5f^{13} 7s^2$ МЕНДЕЛЕВИЙ	**(No)** 102 259,1009 2 8 32 32 18 8 2 $5f^{14} 7s^2$ (НОБЕЛИЙ)	**(Lr)** 103 260,1054 2 9 32 32 18 8 2 $5f^{14} 6d^1 7s^2$ (ЛОУРЕНСИЙ)

ПОБЕДИТЕЛЬ
КОНКУРСА
УЧЕБНИКОВ

Н.В.Коровин

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ
ИСПРАВЛЕННОЕ

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

Москва
«Высшая школа» 2002

УДК 54
ББК 24.1
К 68

Рецензенты: кафедра химии Научно-учебного Комплекса Фундаментальных наук МГТУ им. Н.Э. Баумана (зав. кафедрой проф. В.А. Батюк); проф. А.Ф. Воробьев (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

ISBN 5-06-003939-0

© ФГУП «Издательство «Высшая школа», 2002

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа» и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия издательства запрещается.

Оглавление

Предисловие 7
Введение 10
§1. Предмет химии. 10
§2. Значение химии в изучении природы и развитии техники 13
§3. Основные количественные законы химии 14

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. 17

Глава первая. **Строение атома и периодическая система элементов Д.И. Менделеева** 17
§1.1. Первые модели строения атома. 17
§1.2. Квантово-механическая модель атома водорода. 20
§1.3. Строение многоэлектронных атомов. 25
§1.4. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. 27
§1.5. Периодические свойства элементов. 31

Глава вторая. **Химическая связь.** 35
§2.1. Определение и характеристики химической связи. 35
§2.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей. 38
§2.3. Пространственная структура молекул. 48
§2.4. Метод молекулярных орбиталей 57
§2.5. Электронные структуры некоторых молекул по методу МО и их свойства. 62

Глава третья. **Взаимодействия между молекулами. Комплексные соединения.** 65
§3.1. Вандерваальсовы силы. 65
§3.2. Водородная связь. 68
§3.3. Комплексные соединения 71
§3.4. Природа химической связи в комплексах. Структура и свойства комплексных соединений. 76

Глава четвертая. **Взаимодействия между частицами веществ в различных физических состояниях и свойства веществ** 82
§4.1. Физические состояния веществ. Химические системы 82
§4.2. Газообразное состояние вещества. 86
§4.3. Жидкое состояние вещества 92
§4.4. Твердые вещества 96

§4.5. Понятие о зонной теории кристаллов. 106
§4.6. Реальные кристаллы. Соединения переменного состава. 109
Заключение по разделу 113

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. 116

Глава пятая. **Энергетика химических процессов. Химическое равновесие.** 116
§5.1. Энергетические эффекты химических реакций 116
§5.2. Термохимические расчеты. 123
§5.3. Энтропия и ее изменение при химической реакции 132
§5.4. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и направленность химических реакций 136
§5.5. Химическое равновесие 142

Глава шестая. **Равновесия в гетерогенных системах.** 149
§6.1. Химическое равновесие в гетерогенных системах 149
§6.2. Фазовые равновесия 152
§6.3. Адсорбционное равновесие 158

Глава седьмая. **Химическая кинетика** 167
§7.1. Скорость химических реакций 167
§7.2. Влияние температуры на скорость реакций 177
§7.3. Механизмы химических реакций 183
§7.4. Фотохимические реакции 189
§7.5. Катализ 195
Заключение по разделу 201

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ. РАСТВОРЫ. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. 204

Глава восьмая. **Растворы. Дисперсные системы.** 204
§8.1. Общие свойства растворов 204
§8.2. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями 209
§8.3. Химические равновесия в растворах 210
§8.4. Водные растворы электролитов 218
§8.5. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель 224
§8.6. Равновесие в растворах электролитов 231
§8.7. Дисперсные системы. Коллоидные растворы 242

Глава девятая. **Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы** 251
§9.1. Окислительно-восстановительные процессы 251
§9.2. Электрохимические процессы 260
§9.3. Потенциалы металлических и газовых электродов 268
§9.4. Потенциалы окислительно-восстановительных (редокси-) электродов 275
§9.5. Кинетика электродных процессов. Поляризация 278
§9.6. Электролиз 284
§9.7. Применение электролиза 292
§9.8. Химические источники тока. Электрохимические энергоустановки 300

Глава десятая. **Коррозия и защита металлов.** 310
§10.1. Определение и классификация коррозионных процессов. 310
§10.2. Химическая коррозия. 313
§10.3. Электрохимическая коррозия. 318
§10.4. Защита металлов от коррозии. 327
Заключение по разделу 338

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ. ИЗБРАННЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ. 341

Глава одиннадцатая. **Химия металлов.** 341
§11.1. Простые вещества и соединения 341
§11.2. Физические и химические свойства металлов. 343
§11.3. Получение металлов 349
§11.4. Металлические сплавы и композиты. 353
§11.5. Химия *s*-металлов 358
§11.6. Химия некоторых *p*-металлов. 361
§11.7. Основные закономерности химии *d*-элементов. 365
§11.8. Химия *d*-элементов IV-VIII групп периодической системы Д.И. Менделеева 371
§11.9. Химия *d*-элементов I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева 377

Глава двенадцатая. **Химия неметаллов.** 382
§12.1. Свойства и распространенность неметаллов. 382
§12.2. Водород 385
§12.3. Химия воды. 388
§12.4. Элементы IVA-группы периодической системы Д.И. Менделеева 397
§12.5. Элементы VA-группы периодической системы Д.И. Менделеева 404
§12.6. Элементы VIA-группы периодической системы Д.И. Менделеева 411
§12.7. Элементы VIIA-группы периодической системы Д.И. Менделеева 416

Глава тринадцатая. **Элементы органической химии.** 419
§13.1. Особенности, теория химического строения и классификация органических соединений. 419
§13.2. Углеводороды. 424
§13.3. Производные углеводородов 430
§13.4. Состав, свойства и переработка органического топлива. 439
§13.5. Химия смазок, охлаждающих и гидравлических жидкостей. 446

Глава четырнадцатая. **Органические полимерные материалы.** 450
§14.1. Методы получения полимеров. 450
§14.2. Строение полимеров. 458
§14.3. Свойства полимеров. 462
§14.4. Применение полимеров. 466

***Глава пятнадцатая*. Химия и экология.** 475
§15.1. Экологические проблемы общества. 475
§15.2. Охрана воздушного бассейна. 479
§15.3. Охрана водного бассейна. 490
§15.4. Твердые отходы. Безотходные производства. 496

***Глава шестнадцатая*. Химическая идентификация и анализ вещества.** 500
§16.1. Химическая идентификация вещества. 500
§16.2. Количественный анализ. Химические методы анализа. 505
§16.3. Инструментальные методы анализа. 511

***Глава семнадцатая*. Ядерная химия и радиохимия.** 516
§17.1. Атомное ядро. Радиоактивность. 516
§17.2. Ядерные реакции. 521
§17.3. Воздействия, вызванные радиоактивными излучениями. 523
§17.4. Ядерная энергетика. 526
§17.5. Химические свойства радиоактивных элементов. 530
Общее заключение. 533
Приложения 535
Ответы на задачи. 543
Литература. 546
Предметный указатель. 547

Уважаемый читатель!

Перед Вами один из учебников нового поколения по дисциплине «Химия» для студентов высших учебных заведений, обучающихся по техническим направлениям и специальностям профессионального образования, написанный 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 естественнонаучным дисциплинам: математике, информатике, физике, химии, биологии, экологии, современному естествознанию. Этот конкурс впервые в истории высшей школы России, в связи с реформированием структуры и содержания программ высшего образования, был инициирован Госкомвузом России (в дальнейшем – Минобразованием России) и проведен в течение 1995-1998 годов на базе Российского университета дружбы народов.

В конкурсе приняли участие свыше 350 авторских коллективов практически из всех регионов России; заявки представлялись по 11 номинациям, а в их оценке участвовало более ста высококвалифицированных экспертов.

В результате двух туров конкурса было отобрано 39 авторских коллективов, чьи заявки, а затем и рукописи более всего соответствовали как новым учебным программам, так и государственным образовательным стандартам по каждой дисциплине.

Конкурсная комиссия и издательство «Высшая школа» выражают надежду, что данный учебник внесет полезный вклад в дело дальнейшего совершенствования российского высшего профессионального образования и желает всем читателям – студентам и преподавателям – больших творческих успехов.

Конкурсная комиссия
Издательство «Высшая школа»

Предисловие

Настоящая книга — первый учебник, предназначенный для бакалавров и подготовленный в соответствии с образовательным стандартом для технических направлений и специальностей.

Учебник состоит из двух частей. Первая часть охватывает обязательные разделы (разделы первый-третий) курса. Вторая часть (раздел четвертый) включает главы, изучаемые по выбору вузов в соответствии с направлениями подготовки бакалавров.

Общетеоретическую базу учебника составляют учение о строении вещества, термодинамика и кинетика химических реакций, теории обменных и окислительно-восстановительных процессов. На этой базе рассмотрены основные химические системы и процессы. Больше внимания уделено наиболее общим законам и принципам химии. При изложении химической связи рассматриваются методы валентной связи и молекулярных орбиталей, как взаимно дополняющие подходы в понимании связи. Это позволило с общих позиций рассмотреть взаимодействия частиц в газах, жидкостях и твердых телах и свойства веществ в этих состояниях. При изложении химии твердого тела за основу приняты свойства тех или иных фаз. Большое внимание уделено химическим процессам на границе раздела фаз и межфазным взаимодействиям. В раздел «Избранные вопросы химии», изучаемый по выбору вуза, включены химия металлов, неметаллов и полимеров, элементы органической химии, ядерно-химические процессы, а также химические идентификация и анализ вещества. Особое внимание в учебнике уделено роли химии в охране окружающей среды. Этот вопрос рассматривается практически в каждой главе и обобщается в главе «Химия и экология».

После каждого параграфа приведены вопросы и (или) задачи для самопроверки. Ответы на задачи приведены в конце учебника, поэтому студент может контролировать правильность решения задач. Дополнительные задачи и методы их решения студент может найти в учебном пособии, указанном в списке литературы. В процессе обуче-

ния студент выполняет лабораторные работы для получения навыков обращения с химическими реагентами и проведения реакций. В списке литературы приведено соответствующее учебное пособие.

Учебник рекомендуется студентам очной и заочной форм обучения. Основной вид занятий студентов-заочников — самостоятельная работа и прежде всего работа с учебником.

Изучение отдельных глав книги рекомендуется проводить в два этапа. При первом чтении создается общее представление о содержании и выясняются ее трудные места. При повторном изучении темы легче понять сущность вопроса, теоретические положения, их применение, математические зависимости, уравнения химических реакций. Подавляющее большинство людей легче усваивают прочитанное, если параллельно с чтением книги ведут конспект. Работа над конспектом помогает пониманию прочитанного и является средством контроля. Лучшая форма конспектирования учебника — тезисная. Тезис, сформулированный самостоятельно при чтении учебника, передает не только содержание книги, но и отношение к изучаемому материалу. Наиболее важные положения и определения целесообразно выписывать дословно. Рекомендуется заносить в конспекты основные законы и понятия, формулы и уравнения реакций, незнакомые термины и названия, математические расчеты. Для проверки усвоения полезно восстановить по памяти основные положения прочитанного, а затем снова вернуться к тому, что оказалось непонятным. Не следует переходить к дальнейшему изучению материала, не усвоив предыдущий.

Работа с учебником должна сопровождаться решением задач, что будет способствовать лучшему пониманию и закреплению материала курса.

Автор благодарит Министерство общего и профессионального образования РФ за грант, без которого учебник подготовить было невозможно.

Автор выражает благодарность коллективу кафедры химии Московского энергетического института (технического университета) за постоянную поддержку и помощь в подготовке учебника и за полезные советы и замечания.

Автор признателен коллективу кафедры химии МГТУ им. Н.Э. Баумана (зав. кафедрой проф., д.х.н. В.А. Батюк) и проф., д.х.н. А.Ф. Воробьеву за полезные замечания и рекомендации.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Понятие о материи и движении. Весь окружающий нас многообразный мир, все существующее — это материя, которая проявляется в двух 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 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, количественной его 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 гласит: *в изолированной системе сумма масс и энергий постоянна.* Эта формулировка учитывает, что между массой m и энергией E существует взаимосвязь согласно уравнению

$$E = m c^2 , \qquad (1)$$

где c — скорость света в пустоте, 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) доказал,

что уравнение справедливо для любых форм материи. Уравнение (1) называется уравнением Эйнштейна.

Так как химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами, то в результате их протекания происходит изменение массы. Однако, так как энергетические эффекты реакций находятся в пределах 10 — 1000 кДж (килоджоулей) на единицу количества вещества, то изменение массы в соответствии с уравнением (1) находится на уровне 10^{-8} — 10^{-10} 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 изучает 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 возникновение других. В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми химическими и физическими свойствами. Таким образом, 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 наиболее общие законы и концепции химии, включая периодический закон, 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. Химическим элементом называют совокупность атомов с одинаковыми зарядом ядер. В свою очередь, атом — это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Таким образом, каждому химическому элементу соответствует определенный вид атомов. Атомы данного элемента характеризуются одинаковыми свойствами.

Молекулой называют наименьшую частицу индивидуального вещества, способную к самостоятельному существованию, обладающую его основными химическими свойствами и состоящую из одинаковых

или различных атомов. Молекулы могут быть одно-, двух- и многоатомными. Они являются составными частицами вещества. Если молекулы состоят из одинаковых атомов, то вещество называют простым или элементарным, например He, Ar, H_2, O_2, O_3, S_4, S_6, S_8 и P_4. Простое вещество является формой существования химического элемента в свободном состоянии.

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

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

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

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

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

Массу одного моля вещества называют молярной массой (M). Основной единицей измерения молярной массы является килограмм на моль (кг/моль) или грамм на моль (г/моль). Например, молярная масса калия M(К) = 39,102 г/моль, молярная масса аммиака $M(NH_3)$ = 17,031 г/моль.

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

Относительная атомная масса A_r — это молярная масса атома вещества, отнесенная к $^1/_{12}$ молярной массы атома углерода-12. Например относительная атомная масса калия равна 39,102.

Вопросы для самоконтроля

1. Рассчитайте изменение массы вещества в ходе реакции

$$2\ Al + 3\ O_2 = 2\ Al_2O_3$$

в результате которой выделилось $3350 \cdot 10^3$ Дж.

2. Рассчитайте молярную массу метана.

§ 2. ЗНАЧЕНИЕ ХИМИИ В ИЗУЧЕНИИ ПРИРОДЫ И РАЗВИТИИ ТЕХНИКИ

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 как совершенствовать существующие, так 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. Они (например, процессы окисления, коррозии и др.) протекают при работе установок, машин и приборов. Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных материалов, продуктов питания и т.п. непосредственно связано с химическими реакциями. В настоящее время, например, электрическую и механическую энергии получают в основном преобразованием химической энергии природного топлива. В процессе этого преобразования происходят сложные химические реакции: горения, взаимодействия воды и ее примесей с металлами и т. п. Без понимания этих процессов невозможно обеспечить эффективную работу электростанций и двигателей внутреннего сгорания.

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

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

Химизация любой отрасли народного хозяйства приносит большой экономический эффект.

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

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

§ 3. ОСНОВНЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

Закон постоянства состава. Согласно этому закону *каждое химически чистое соединение всегда имеет один и тот же количественный состав независимо от способа его получения*. Закон появился

в результате длительного (1801 — 1808) спора французских химиков Ж. Пруста, считавшего, что отношения между элементами, образующими соединения, должны быть постоянными, и К. Бертолле, который считал, что состав химических соединений является переменным. Хотя закон постоянства состава сыграл важную роль в развитии химии и до сих пор сохранил свое значение, выяснилось, что не все соединения имеют постоянный состав. В 1912 — 13 гг. Н. С. Курнаков установил, что существуют соединения переменного состава, которые он предложил назвать бертоллидами. К бертоллидам относятся многие кристаллические соединения: оксиды, карбиды, нитриды, фосфиды и т. д. Например, в зависимости от способа получения состав оксида титана может изменяться от $TiO_{0,6}$ до $TiO_{1,33}$.Соединения постоянного состава по предложению Н. С. Курнакова называют дальтонидами.

Закон эквивалентов. В результате работ И.Рихтера (1792 — 1800) был открыт закон эквивалентов: *все вещества реагируют в эквивалентных отношениях.* В настоящее время *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 или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.* Например, эквивалентом гидроксида калия и соляной кислоты будут соответственно KOH и HCl, серной кислоты — $^1/_2\ H_2SO_4$, фосфорной кислоты — $^1/_3\ H_3PO_4$, хлорида алюминия — $^1/_3\ AlCl_3$, хлорида титана — $^1/_4\ TiCl_4$. Моль эквивалентов содержит $6{,}022 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Соответственно закон эквивалентов можно сформулировать в следующем виде: *моль эквивалентов одного вещества реагирует с одним молем эквивалентов другого вещества.* Например, в реакции

$$^1/_3\ Al + HCl = {}^1/_3\ AlCl_3 + {}^1/_2\ H_2$$

один моль эквивалентов алюминия ($^1/_3$ моль Al) реагирует с одним молем эквивалентов кислоты (1 моль HCl) с образованием одного моля эквивалентов хлорида алюминия ($^1/_3$ моль $AlCl_3$) и одного моля эквивалентов водорода ($^1/_2$ моль H_2).

Закон кратных отношений. Закон, предложенный Д. Дальтоном (1803) гласит: *если два элемента образуют между собой несколько различных соединений, то на одну и ту же массу одного из них при-*

ходятся такие массы другого, которые относятся между собой как простые целые числа. Например, массовые соотношения C:O в оксидах CO_2 и CO равны 12:32 и 12:16. Следовательно, массовое отношение углерода, связанное с постоянной массой кислорода в CO_2 и CO, равна 2:1. На базе этого закона Дальтон ввел понятие относительной атомной массы, за единицу которой он принял массу атома водорода, Как указывалось ранее, сейчас за единицу относительной молекулярной массы принята $^1/_{12}$ молярной массы углерода-12.

Вопросы для самоконтроля

3. Назовите эквивалент ионов олова в приведенных реакциях. Определите массу моля эквивалентов:

$$Sn^{4+} + 2\,e = Sn^{2+} \qquad \text{(а)}$$

$$Sn^{4+} + 4\,OH^- = Sn\,(OH)_4 \qquad \text{(б)}$$

4. Чему равна масса 1 моль эквивалентов ионов Fe^{3+} в реакциях его восстановления:

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+} \quad \text{(а)} \quad \text{и} \quad Fe^{3+} + 3\,e = Fe \quad \text{(б)}$$

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава первая

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

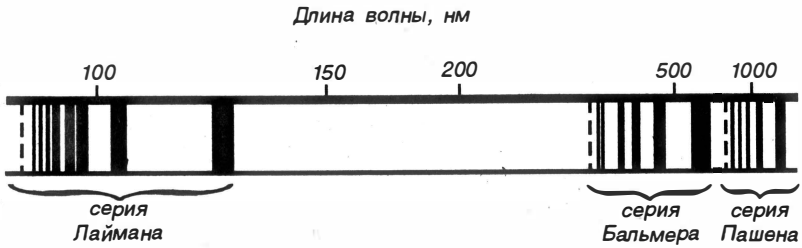
Фундаментальным законом природы и теоретической базой химии является периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 г. на основе глубоких знаний в области химии и гениальной интуиции. Позднее закон получил теоретическую интерпретацию на основе моделей строения атома.

§ 1.1. ПЕРВЫЕ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ АТОМА

Открытие субатомных частиц и первые модели атома. 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 1904 г. Дж. Томсон предложил модель строения атома, согласно которой атом можно представить в виде положительно заряженной сферы с вкрапленными электронами.

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 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 лежат в пределах 10^{-14} — 10^{-15} м, т.е. в 10^4 — 10^5 раз меньше размера атома. Резерфорд предсказал существование протона и его массу, которая в 1800 раз превышает массу электрона.

Р и с . 1.1. Спектр электромагнитного излучения



Р и с . 1.2. Атомный спектр водорода

В 1910 г. Резерфорд предложил ядерную 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 нагреве 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 выражаются спектральными линиями. На рис. 1.1 представлен спектр электромагнитного излучения. Спектры, получающиеся при излучении свободными или слабо связанными атомами (например, в газах или парах), называются атомными спектрами. На рис. 1.2 приведен атомный спектр водорода. Длины волн, соответствующие атомному спектру водорода, определяются уравнением Бальмера

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

где λ — длина волны; R — постоянная Ридберга (109678 $см^{-1}$); n и 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 Бора. В 1900 г. М. Планк (Германия) высказал предположение, что вещества поглощают и испускают энергию дискретными порциями, названными им квантами. Энергия кванта E пропорциональна частоте излучения (колебания) ν:

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

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 определенными энергиями. 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. Бор вычислил радиусы орбит. Радиус первой орбиты был $5{,}29 \cdot 10^{-13}$ м, радиус других орбит был равен:

$$r_n = n^2 \, (5{,}29 \cdot 10^{-13}). \qquad (1.3)$$

Энергия электрона (эВ)* зависила от значения главного квантового числа n:

$$E_n = -\,13{,}6 \;\; (\,1 / n^2\,). \qquad (1.4)$$

Отрицательный знак энергии означает устойчивость системы, которая тем более устойчива, чем ниже (чем более отрицательна) ее энергия. Атом водорода обладает минимальной энергией, когда электрон находится на первой орбите (n = 1). Такое состояние называется о с н о в н ы м . При переходе электрона на более высокие орбиты атом становится в о з б у ж д е н н ы м . Такое состояние атома неустойчиво.

---

* 1 эВ = $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Для одного моля частиц 1 эВ = 96,5 кДж/моль.

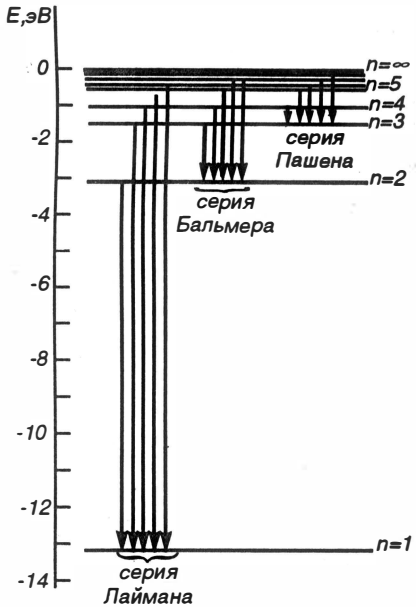


Рис. 1.3. Схема энергетических уровней и квантовые переходы атома водорода

При переходе с верхней орбиты на нижнюю атом излучает квант света, что экспериментально обнаруживается в виде серий атомного спектра (рис. 1.2 и 1.3). Значения n и m в уравнении (1.1) соответствуют значениям главных квантовых чисел, 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 непригодной для многоэлектронных атомов. Возникла необходимость в новой модели атома, основанной на открытиях в микромире.

§ 1.2. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА ВОДОРОДА

Двойственная природа электрона. 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 на кристаллах. Де Бройль предложил уравнение, связывающее длину волны λ электрона или любой другой частицы с массой m и скоростью v,

$$\lambda = h / (m v). \qquad (1.5)$$

Волны частиц материи 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, для тела с массой 1000 кг, двигающегося со скоростью 108 км/ч (30 м/с) $\lambda = 2{,}21 \cdot 10^{-38}$ 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 лишь одно из этих свойств. Э. Шредингер (Австрия) в 1926 г. вывел математическое описание поведения электрона в атоме.

Работы Планка, Эйнштейна, Бора, де Бройля, Гейзенберга, а также Шредингера, предложившего волновое уравнение, заложили основу квантовой механики, изучающей движение и взаимодействие микрочастиц.

Орбиталь. В соответствие 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 описывается волновой функцией ψ, которая характеризует амплитуду волны, как функцию координат электрона. В наиболее простом случае эта функция зависит от трех пространственных координат и называется о р б и т а л ь ю . В соответствие с определением ψ, *орбиталью называется область пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона.* Необходимо заметить, что понятие орбиталь существенно отличается от понятия орбита, которая в теории Бора означала 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. Величина области пространства, которую занимает орбиталь, обычно такова, чтобы вероятность нахождения электрона внутри ее составляла не менее 95%.

Так как электрон несет отрицательный заряд, то его орбиталь представляет собой определенное распределение заряда, которое получило название э л е к т р о н н о г о о б л а к а .

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

Г л а в н о е к в а н т о в о е ч и с л о n определяет энергию и размеры электронных орбиталей. Главное квантовое число принимает значения 1, 2, 3, 4, 5, ... и характеризует оболочку или энергетический уровень. Чем больше n, тем выше энергия. Оболочки (уровни) имеют

буквенные обозначения: K (n = 1), L (n = 2), M (n = 3), N (n = 4), Q (n = = 5), переходы электронов с одной оболочки (уровня) на другую сопровождаются выделением квантов энергии, которые могут проявиться в виде линий спектров (см. рис. 1.2 и 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 обозначаются буквами:

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

Электроны с орбитальным квантовым числом 0, называются *s*-электронами. Орбитали и соответственно электронные облака имеют сферическую форму (рис. 1.4, *а*).

Электроны с орбитальным квантовым числом 1 называются *p*-электронами. Орбитали и соответственно электронные облака имеют форму, напоминающую гантель (рис. 1.4, *б*).

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

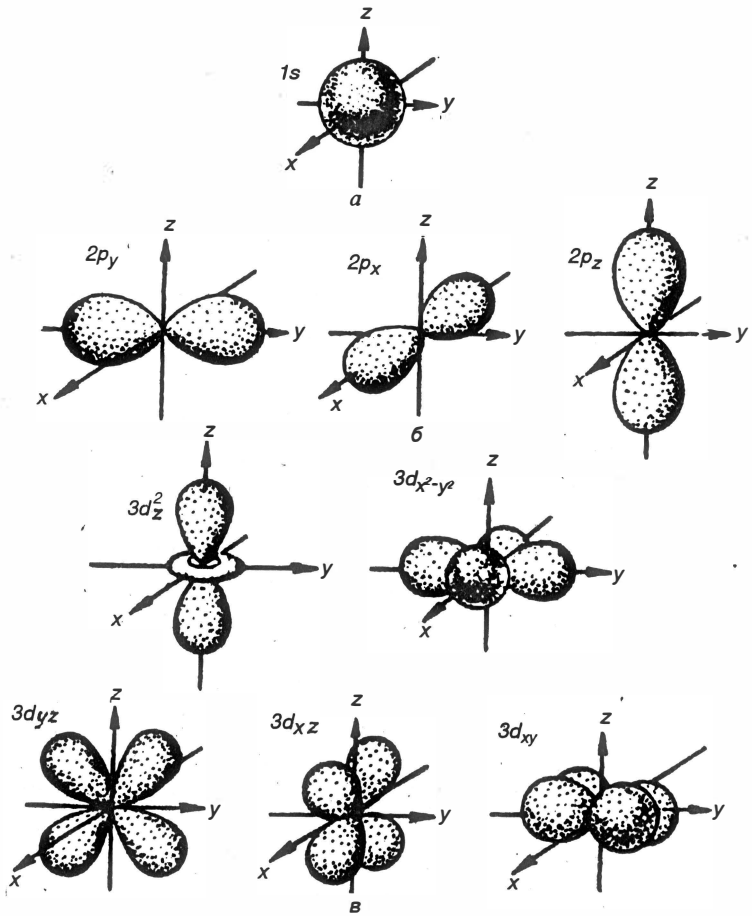
Наконец, электроны с орбитальным квантовым числом 3 получили название *f*-электронов. Форма их орбиталей еще сложнее, чем форма *d*-орбиталей.

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

$$E_s < E_p < E_d < E_f.$$

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

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве (см. рис. 1.4). В отсутствие внешнего магнитного поля все орбитали одного подуровня (подоболочки) имеют одинаковое значение энергии. Под воздействием внешнего магнитного поля происходит расщепление энергии подоболочек.



Р и с . 1.4. Формы электронных облаков различных атомных орбиталей:
а — s; б – p; в — d

Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. 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, АО) может характеризоваться тремя квантовыми числами n, l и m_l. Как следует из табл. 1.1, общее число АО в оболочках равно n^2.

Таблица 1.1. **Квантовые числа в оболочках с n от 1 до 4**

Оболочка	n	Подоболочки		Орбитали m_l	Число АО
		буквенное обозначение	значение l		
K	1	s	0	0	1
L	2	s	0	0	1
		p	1	-1, 0, +1	3
					4
M	3	s	0	0	1
		p	1	-1, 0, +1	3
		d	2	-2, -1, 0, +1, +2	5
					9
N	4	s	0	0	1
		p	1	-1, 0, +1	3
		d	2	-2, -2, 0, +1, +2	5
		f	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7
					16

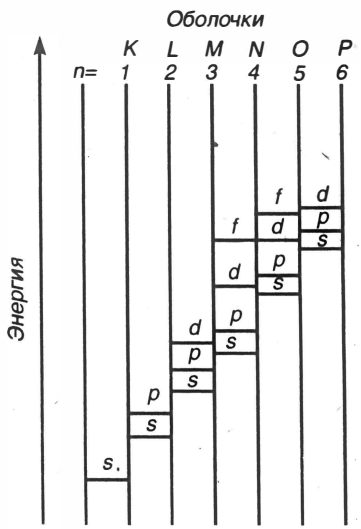


Рис. 1.5. Примерная схема относительного расположения энергетических подуровней в многоэлектронных атомах

Условно атомную орбиталь обозначим в виде клеточки ☐.

Соответственно для s-подоболочки имеется одна АО ☐, для p-подоболочки — три АО ☐☐☐, для d-подоболочки — пять АО ☐☐☐☐☐, для f- подоболочки — семь АО ☐☐☐☐☐☐☐.

Спиновое квантовое число m_s. Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов. Каждый электрон также характеризуется собственным механическим моментом движения, который получил название спина. Проекция спина на ось координат будет равна:

$$M_z = m_s \frac{h}{2\pi},$$

Спиновое квантовое число m_s имеет только два значения $+^1/_2$ и $-^1/_2$. Положительные и отрицательные значения спина связаны с его направлением. Электроны с разными спинами обычно обозначаются противоположно направленными стрелками ↑↓.

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

Вопросы для самоконтроля

1.1. Рассчитайте длину волны тела массой 1 кг, двигающегося со скоростью 1 м/с, учитывая единицу измерения джоуля [$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$].

1.2. Рассчитайте максимальное число электронов, которые могут находится в оболочках M и N.

§ 1.3. СТРОЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Электронные конфигурации элемента. Запись распределения электронов в атоме по оболочкам, подоболочкам и орбиталям получила название электронной конфигурации элемента. Обычно электронная конфигурация приводится для основного состояния атома. В случае, если один или несколько электронов находятся в возбужденном состоянии, то и электронная конфигурация будет характеризовать возбужденное состояние атома. При записи электронной конфигурации указывают цифрами главное квантовое число (n), буквами — подоболочки (s, p, d или f), а степень буквенных обозначений подоболочек обозначает число электронов в данной подоболочке. Например, электронная конфигурация водорода — $1s^1$, лития — $1s^22s^1$, бора — $1s^22s^22p^1$, магния — $1s^22s^22p^63s^2$, титана — $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$.

При составлении электронных конфигураций многоэлектронных атомов учитывают: принцип минимальной энергии, принцип Паули, правила Гунда и 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 усложняется.

Правило В. Клечковского. Увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n+l$, а при равной сумме $n+l$ в порядке возрастания числа n. Соответственно этому правилу подоболочки выстраиваются в следующий ряд (см. рис. 1.5):

$$1s<2s<3s<3p<4s\approx3d<4p<5s\approx4d<5p<6s\approx5d\approx4f<6p<7s \text{ и т. д.}$$

Исключение составляют *d*- и *f*-элементы с полностью и наполовину заполненными подоболочками, у которых наблюдается так называемый п р о в а л электронов, например Cu, Ag, Cr, Mo, Pd, Pt. Это явление будет рассмотрено позднее.

Принцип запрета 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 и 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 $\boxed{\uparrow\downarrow}$ и не допускается заполнение $\boxed{\downarrow\downarrow}$ и $\boxed{\uparrow\uparrow}$.

Правило Гунда. 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, заполняются орбитали вторыми электронами с противоположными спинами. Например, у атома азота орбитали в основном состоянии заполняют *p*-подоболочку $2p^3$ по одному электрону $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$, а у атома кислорода начинается заполнение *p*-орбитали $2p^4$ вторым электроном $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$.

Вопросы для самоконтроля

1.3. Укажите, какие АО в многоэлектронном атоме будут заполняться в первую очередь: 5*s* или 4*d*? Какое правило вы использовали для ответа на этот вопрос?

1.4. Укажите, в каком случае АО заполнены правильно, а в каком — неправильно?

а) $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ б) $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\ }\boxed{\ }$ в) $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\ }$

Какое правило вы использовали для ответа на этот вопрос?

§ 1.4. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодическая система Д. И. Менделеева и электронная структура атомов. В 1869 г. Д. И. Менделеев сообщил об открытии периодического закона, современная формулировка которого следующая: *свойство элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.* Наглядным выражением закона служит периодическая система Д. И. Менделеева. К настоящему времени предложено большое число вариантов системы. Наиболее общепризнанными являются короткая и длинная системы, 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 записи электронных конфигураций 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, называется формирующим, и элемент относится к группе, называемой по формирующему электрону. В данном случае оба элемента имеют формирующие *s*-электроны и соответственно называются *s*-элементами.

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	$2s^2$	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	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

У элементов второго периода формируется *L*-оболочка, заполняются *s*- и *p*-подоболочки. Формирующими электронами у первых двух элементов являются *s*-электроны, поэтому Li и Be относятся к *s*-элементам. Остальные шесть элементов периода входят в число *p*-элементов, так как формирование их орбиталей заканчи-

вается *p*-электроном. У элемента Ne полностью заполнена 2*p*-подоболочка, обозначим его электронную конфигурацию как [Ne]. В табл. 1.3 даны в краткой записи электронные конфигурации элементов в основном состоянии. При этом не приводится полная запись электронной конфигурации полностью заполненных подоболочек предыдущих периодов.

Третий период начинается с натрия, электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ и заканчивается аргоном с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ [Ar]. Хотя в третьем уровне (оболочка *M*) имеется подоболочка 3*d*, 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 4*s* несколько ниже, чем энергия подуровня 3*d* (см. рис. 1.5). В соответствие с правилом Клечковского $n+1$ у 4*s*(4) ниже, чем $n+1$ у 3*d*(5). После заполнения 4*s*-подоболочки заполняется 3*d*-подоболочка. Элементы от Sc [Ar] $3d^1 4s^2$ до Zn [Ar] $3d^{10} 4s^2$, имеющие формирующие *d*-электроны, относятся к *d*-элементам. Как видно из табл. 1.3, у хрома на 4*s*-подоболочке остается один электрон, а на 3*d*-подоболочке вместо четырех оказывается пять *d*-электронов. Такое явление получило название «провала» 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 (табл. 1.3).

Таблица 1.3. **Электронные конфигурации элементов**

Период	Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация	Период	Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация
1	1	H	$1s^1$		13	Al	$3s^2 3p^1$
	2	He	$1s^2$		14	Si	$3s^2 3p^2$
	3	Li	[He] $2s^1$	3	15	P	$3s^2 3p^3$
	4	Be	$2s^2$		16	S	$3s^2 3p^4$
	5	B	$2s^2 2p^1$		17	Cl	$3s^2 3p^5$
2	6	C	$2s^2 2p^2$		18	Ar	$3s^2 3p^6$
	7	N	$2s^2 2p^3$		19	K	[Ar] $4s^1$
	8	O	$2s^2 2p^4$		20	Ca	$4s^2$
	9	F	$2s^2 2p^5$		21	Sc	$3d^1 4s^2$
	10	Ne	$2s^2 2p^6$	4	22	Ti	$3d^2 4s^2$
	11	Na	[Ne] $3s^1$		23	V	$3d^3 4s^2$
3	12	Mg	$3s^2$		24	Cr	$3d^5 4s^1$

Продолжение табл. 1.3

	25	Mn	$3d^5 4s^2$		68	Er	$4f^{12} 6s^2$
	26	Fe	$3d^6 4s^2$		69	Tm	$4f^{13} 6s^2$
	27	Co	$3d^7 4s^2$		70	Yb	$4f^{14} 6s^2$
	28	Ni	$3d^8 4s^2$		71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
	29	Cu	$3d^{10} 4s^1$		72	Hf	$5d^2 6s^2$
	30	Zn	$3d^{10} 4s^2$		73	Ta	$5d^3 6s^2$
	31	Ga	$3d^{10} 4s^2 4p^1$		74	W	$5d^4 6s^2$
	32	Ge	$3d^{10} 4s^2 4p^2$		75	Re	$5d^5 6s^2$
	33	As	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	6	76	Os	$5d^6 6s^2$
	34	Se	$3d^{10} 4s^2 4p^4$		77	Ir	$5d^7 6s^2$
	35	Br	$3d^{10} 4s^2 4p^5$		78	Pt	$5d^9 6s^1$
	36	Kr	$3d^{10} 4s^2 4p^6$		79	Au	$5d^{10} 6s^1$
	37	Rb	[Kr] $5s^1$		80	Hg	$5d^{10} 6s^2$
	38	Sr	$5s^2$		81	Tl	$5d^{10} 6s^2 6p^1$
	39	Y	$4d^1 5s^2$		82	Pb	$5d^{10} 6s^2 6p^2$
	40	Zr	$4d^2 5s^2$		83	Bi	$5d^{10} 6s^2 6p^3$
	41	Nb	$4d^4 5s^1$		84	Po	$5d^{10} 6s^2 6p^4$
	42	Mo	$4d^5 5s^1$		85	At	$5d^{10} 6s^2 6p^5$
	43	Tc	$4d^5 5s^2$		86	Rn	$5d^{10} 6s^2 6p^6$
	44	Ru	$4d^7 5s^1$		87	Fr	[Rn] $7s^1$
	45	Rh	$4d^8 5s^1$		88	Ra	$7s^2$
5	46	Pd	$4d^{10} 5s^0$		89	Ac	$6d^1 7s^2$
	47	Ag	$4d^{10} 5s^1$		90	Th	$6d^2 7s^2$
	48	Cd	$4d^{10} 5s^2$		91	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$
	49	In	$4d^{10} 5s^2 5p^1$		92	U	$5f^3 6d^1 7s^2$
	50	Sn	$4d^{10} 5s^2 5p^2$		93	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$
	51	Sb	$4d^{10} 5s^2 5p^3$		94	Pu	$5f^6 7s^2$
	52	Te	$4d^{10} 5s^2 5p^4$		95	Am	$5f^7 7s^2$
	53	I	$4d^{10} 5s^2 5p^5$		96	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$
	54	Xe	$4d^{10} 5s^2 5p^6$		97	Bk	$5f^8 6d^1 7s^2$
	55	Cs	[Xe] $6s^1$	7	98	Cf	$5f^{10} 7s^2$
	56	Ba	$6s^2$		99	Es	$5f^{11} 7s^2$
	57	La	$5d^1 6s^2$		100	Fm	$5f^{12} 7s^2$
	58	Ce	$4f^2 6s^2$		101	Md	$5f^{13} 7s^2$
	59	Pr	$4f^3 6s^2$		102	(No)	$5f^{14} 7s^2$
	60	Nd	$4f^4 6s^2$		103	(Lr)	$5f^{14} 6d^1 7s^2$
	61	Pm	$4f^5 6s^2$		104	Db	$6d^2 7s^2$
	62	Sm	$4f^6 6s^2$		105	Jl	$6d^3 7s^2$
	63	Eu	$4f^7 6s^2$		106	Rf	$6d^4 7s^2$
	64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$		107	Bh	$6d^5 7s^2$
	65	Tb	$4f^9 6s^2$		108	Hn	$6d^6 7s^2$
	66	Dy	$4f^{10} 6s^2$		109	Mt	$6d^7 7s^2$
	67	Ho	$4f^{11} 6s^2$				

Четвертый период завершается формированием подоболочки 4*p* у криптона [Ar] $3d^{10}4s^24p^6$ 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] $4d^{10}5s^25p^6$ или [Xe] и включает в себя десять 4*d*-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 4*f*-подоболочки по сравнению с 5*d*-подоболочкой. Поэтому после лантана следует 14 лантаноидов с формирующими *f*-электронами, т.е. *f*-элементов от церия Ce [Xe] $4f^25d^06s^2$ до лутеция Lu [Xe] $4f^{14}5d^16s^2$. Затем продолжается заполнение оставшихся орбиталей в 5*d*-подоболочке и 6*p*-подоболочке. Период завершает радон [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$ или [Rn]. Таким образом период имеет 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 5*f*-элементов (актиноидов). К настоящему времени известно 110 элементов, в том числе семь 6*d*-элементов.

Структура периодической системы. Периодическая система элементов состоит из периодов, групп и подгрупп. Периодом называется последовательный ряд элементов, размещенных в порядке возрастания заряда ядра атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (или до ns^2 у первого периода). Периоды начинаются с *s*-элемента и заканчиваются *p*-элементом (у первого периода — *s*-элементом). Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, больше периоды — 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным.

В системе имеется восемь групп, что соответствует максимальному числу электронов во внешних подоболочках. Группы делятся на главные (основные) и побочные подгруппы. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). К главным подгруппам (подгруппам А) относятся подгруппы элементов второго периода: Li, Be, B, C, N, O, F и подгруппа благородных газов. К побочным подгруппам (подгруппам В)

принадлежат *d*- и *f*-элементы. Первые шесть *d*-элементов (от Sc до Fe) начинают соответствующие подгруппы от подгруппы III (Sc) до подгруппы VIII (Fe). В подгруппу VIII также включаются все элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) и их аналоги — платиновые металлы. Медь и ее аналоги, имеющие во внешней *s*-подоболочке по одному электрону, образуют первую побочную подгруппу, а цинк и его аналоги — вторую побочную подгруппу. Лантаноиды и актиноиды (*f*-элементы) находятся в III подгруппе в соответствие с особенностями их электронных конфигураций.

Вопросы для самоконтроля

1.5. Напишите полные электронные конфигурации атомов элементов с порядковым номером 17 и 25. Назовите формирующие электроны этих элементов.

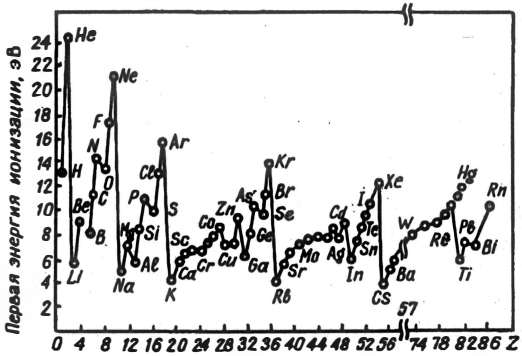
1.6. Напишите электронные конфигурации атомов хлора и марганца и ионов Cl^- и Mn^{2+}.

§ 1.5. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Так как электронное строение элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как энергия ионизации, размеры атомов, окислительно-восстановительные и другие свойства. В данном параграфе рассмотрена лишь периодичность энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности и размеров атомов. Периодичность других свойств будет рассмотрена позднее.

Энергия ионизации. *Энергия, необходимая для удаления одного моля электронов от одного моля атомов какого либо элемента , называется 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 электронвольтах (эВ).

Энергия ионизации характеризует восстановительную способность элемента. Первая энергия ионизации (рис. 1.6) определяется электронным строением элементов и ее изменение имеет периодический характер. Энергия ионизации возрастает по периоду. Наименьшие значения энергии ионизации имеют щелочные элементы, находящиеся в начале периода, наибольшими значениями энергии ионизации характеризуются благородные газы, находящиеся в конце периода. Пики на кривой зависимости энергии ионизации от порядко-



Р и с . 1.6. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента Z

вого номера элемента наблюдаются у элементов с законченной *s*-подоболочкой (Be, Mg) и *d*-подоболочкой (Zn, Cd, Hg), и *p*-подоболочкой, в АО которой находится по одному электрону (N, P, As). Минимумы на кривой наблюдаются у элементов, имеющих на внешней подоболочке по одному электрону (щелочные металлы, B, Al, Ga, In).

В одной и той же группе энергия ионизации несколько уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, что обусловлено увеличением размеров атомов и расстояния внешних подоболочек 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 соответственно энергии отрыва молей электронов от молей ионов $Э^+$, $Э^{2+}$ и т. д. При этом энергии ионизации возрастают с увеличением их номеров, т.е. $I_1 < I_2 < I_3$. Особенно резкое увеличение энергии ионизации наблюдается при отрыве электронов из заполненной подоболочки.

Сродство к электрону. *Энергетический эффект присоединения моля электронов к молю нейтральных атомов называется сродством к электрону.* Например:

$$Э + e = Э^-.$$

Сродство к электрону $E_{ср}$ количественно выражается в кДж/моль или эВ. Сродство к электрону зависит от положения элемента в периодической системе. Наибольшие значения сродства к электрону имеют галогены, кислород, сера, наименьшие и даже отрицательные значения ее — элементы с электронной конфигурацией s^2 (He, Be, Mg, Zn), с полностью или наполовину заполненными *p*-подоболочками (Ne, Ar, Kr, N, P, As).

Электроотрицательность. Для характеристики способности атомов в соединениях притягивать к себе электроны введено понятие электроотрицательности (ЭО). Учитывая, что эта способность атомов

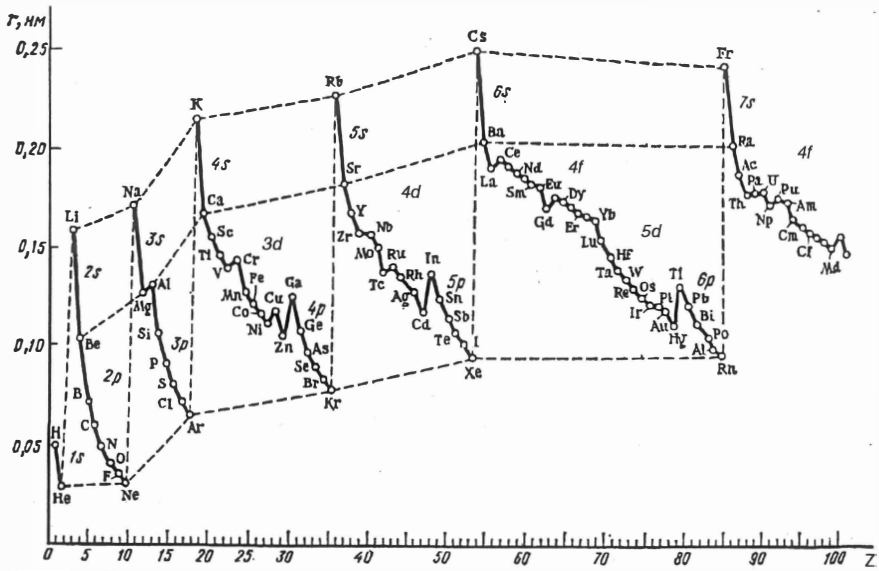
зависит от типа соединений, валентного состояния элемента, эта характеристика имеет условный характер. Однако ее использование полезно для объяснения типа химических связей и свойств соединений.

Имеется 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 ЭО на основе определения разности энергии диссоциации соединения A-B и образующих его молекул A-A и B-B. Он ввел относительную шкалу электроотрицательности, приняв ЭО фтора, равной четырем. Электроотрицательность элементов (табл. 1.4) возрастает по периоду и несколько убывает в группах с возрастанием номера периода у элементов I, II, V, VI и VII главных подгрупп, III, IV и V — побочных подгрупп, имеет сложную зависимость у элементов III главной подгруппы (минимум ЭО у Al), возрастает с увеличением номера периода у элементов VII— VIII побочных подгрупп. Наименьшие значения ЭО имеют *s*-элементы I подгруппы, наибольшие значения — *p*-элементы VII и VI групп.

Таблица 1.4. **Электроотрицательность элементов по Полингу**

H 2,1															
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	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
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
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 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

Атомные радиусы. Атомы не имеют строго определенных границ из-за корпускулярно-волнового характера электронов (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 мак-



Р и с . 1.7. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элементов

симума электронной плотности (орбитальный радиус атома) или половину расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллах (эффективные радиусы атомов). Наблюдается периодичность изменения атомных радиусов (рис. 1.7), особенно у *s*- и *p*-элементов. У *d*- и *f*-элементов кривая изменения радиусов атомов по периоду имеет более плавный характер. В одной и той же группе с увеличением номера периода 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 увеличением номера периода относительно невелико, а в некоторых случаях, например у *p*-элементов III группы значение орбитального радиуса у Al больше, чем у Ga.

Вопросы для самоконтроля

1.7. Напишите электронную конфигурацию атомов фосфора и ванадия. Являются ли они аналогами?

1.8. Напишите электронную конфигурацию бериллия и укажите элементы-аналоги. Как изменяются свойства аналогов с увеличением номера периода?

1.9. Приведите электронную конфигурацию калия. Покажите как изменяются свойства элементов периода, в котором находится калий.

1.10. Напишите электронные конфигурации атомов Fe и F, а также ионов Fe^{2+}, Fe^{3+} и F^-.

Глава вторая

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В предыдущей главе было рассмотрено электронное строение атомов и периодическая система элементов Менделеева. Следующим шагом в понимании строения вещества служит выявление взаимодействия между атомами, т.е. выяснения такого понятия, как химическая связь. Фундаментальной основой химической связи явилась теория химического строения А. М. Бутлерова (1861 г.), согласно которой свойства соединений зависят от природы и числа составляющих их частиц и химического строения. Эта теория нашла подтверждение не только для органических, но и неорганических веществ, поэтому ее следует считать фундаментальной теорией химии. Более подробно теория Бутлерова применительно к органическим соединениям будет рассмотрена в гл. 13.

§ 2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

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

К основным чертам химической связи можно отнести:

а) снижение общей энергии двух- или многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией изолированных частиц, из которых эта система образована;

б) 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 связей. К основным видам химической связи относятся ионная, ковалентная и металлическая связи. Металлическая связь будет рассмотрена в гл. 4. Кроме того, между молекулами возникает водородная химическая связь и происходят вандерваальсовы взаимодействия (см. гл. 3).

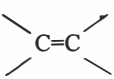
В 1916 г. немецким ученым В. Косселем была высказана идея о том, что атомы при взаимодействии либо отдают, либо приобретают электроны, превращаясь при этом соответственно в катионы или анионы, имеющие устойчивые электронные конфигурации. Взаимное их притяжение обусловливает химическую связь. Идеи Косселя легли в основу разработки теории ионной химической связи.

В том же году американский ученый Г. Льюис предположил, что устойчивые внешние электронные конфигурации у молекул могут возникнуть 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 правила октета. Это справедливо как для ионной, так и ковалентной связей.

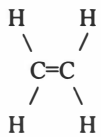
Энергия и длина связи. Количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи, называется энергией химической связи $E_{св}$. Она имеет единицу измерения кДж/моль. Для многоатомных соединений с однотипными связями за энергию связи принимается среднее ее значение, рассчитанное делением энергии образования соединения из атомов на число связей. Например, энергию связи в метане определяют путем деления энергии образования молекулы CH_4 из атомов водорода и углерода на четыре (1640 : 4 = 410 кДж/моль). Чем больше энергия химической связи, тем устойчивее молекулы. Например, молекула HF устойчивее молекулы HBr (табл. 2.1).

Таблица 2.1. **Энергии ($E_{св}$) и длины ($l_{св}$) некоторых химических связей**

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

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

Обозначение химической связи. Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химической связи, могут изображаться точками (формула Льюиса), а связи — черточками. Например:

Молекула	HI	C_2H_4	N_2
Связь	H—I		N≡N
Формула Льюиса	H : I		: N ⋮⋮ N :
Название связи	Простая ковалентная	Двойная ковалентная	Тройная ковалентная

Как видно, для иода, 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 разности ЭО атомов, например между катионами *s*-металлов первой и второй групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп (LiF, CsCl, K_2O и др.).

Как уже указывалось, 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:

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] $3d^{10} 4s^2 3p^6$ или [Kr]

Так как электрическое поле иона имеет сферический характер, то для ионной химической связи не характерна направленность. Ионной связи также не свойственна насыщаемость, 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. Так как энергия ионизации больше энергии сродства к электрону, то полного перехода электронов не происходит даже в случае пары атомов с большой разностью ЭО. Поэтому и чисто ионная связь не существует. Можно лишь говорить о доле ионности связи.

Вопросы для самоконтроля

2.1. Рассчитайте среднюю энергию связи H—O в молекуле воды, если энергия образования воды из атомов составляет 926 кДж/моль.

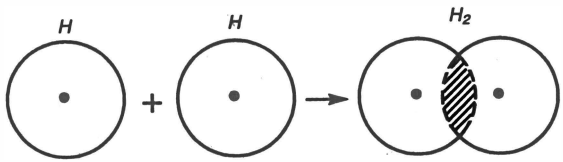
2.2. Запишите формулу Льюиса для молекулы C_2H_2.

2.3. Составьте изоэлектронный ряд ксенона.

§ 2.2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Общие понятия. *Химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами, называется ковалентной связью.*

Рассмотрим для примера образование ковалентной связи в молекуле водорода. При сближении атомов водорода происходит проникновение их электронных облаков друг в друга, которое называется перекрыванием электронных облаков (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 возрастает отталкивание ядер. Поэтому имеется оптимальное расстояние между ядрами (длина связи $l_{св}$), при котором система имеет минимальную энергию. При таком состоянии выделяется энергия, называемая энергией связи $E_{св}$.



Р и с . 2.1. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

Особенностями ковалентной химической связи являются ее направленность и насыщаемость. Так как атомные орбитали пространственно ориентированы, то перекрывание электронных облаков происходит по определенным направлениям, что и обусловливает направленность ковалентной связи. Количественно направленность выражается в виде валентных углов между направлениями химической связи в молекулах и твердых телах.

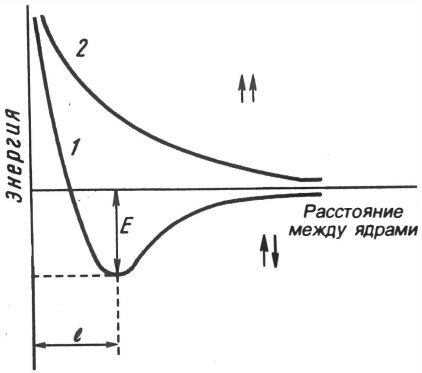


Рис. 2.2. Зависимость энергии систем из двух атомов водорода с антипараллельными (*1*) и параллельными (*2*) спинами от расстояния между ядрами (E – энергия связи)

Насыщаемость ковалентной связи вызывается ограничением числа электронов, находящихся на внешних оболочках, которые могут участвовать в образовании ковалентной связи.

Полярность ковалентной связи. Если ковалентная связь образована одинаковыми атомами, например H—H, O=O, Cl—Cl, N≡N, то обобществленные электроны равномерно распределены между ними.

Такая связь называется ковалентной неполярной связью. Если же один из атомов сильнее притягивает электроны, то электронная пара смещается в сторону этого атома. В этом случае возникает полярная ковалентная связь. Критерием способности атома притягивать электрон может служить электроотрицательность. Чем выше ЭО у атома, тем более вероятно смещение электронной пары в сторону ядра данного атома. Поэтому разность электроотрицательности атомов характеризует полярность связи.

Вследствие смещения электронной пары к одному из ядер повышается плотность отрицательного заряда у данного атома и соответственно атом получает заряд, называемый эффективным зарядом атома δ-. У второго атома повышается плотность положительного заряда δ+. Вследствие этого возникает диполь, представляющий собой электрически нейтральную систему с двумя одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядами, находящимися на определенном расстоянии (длина диполя) $l_д$ друг от

друга. Мерой полярности связи служит электрический момент диполя $\mu_{св}$, равный произведению эффективного заряда δ на длину диполя $l_д$

$$\mu_{св} = \delta\, l_д. \qquad (2.1)$$

Электрический момент диполя имеет единицу измерения кулон на метр (Кл·м). В качестве единицы измерения используют также внесистемную единицу измерения дебай D, равную $3{,}3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (табл. 2.2.). Как видно из табл. 2.2, электрический момент диполя растет с увеличением разности ЭО.

Таблица 2.2. **Электрический момент диполя химической связи в молекулах**

Связь	Разность ЭО	$\mu_{св}$, D	Связь	Разность ЭО	$\mu_{св}$, D
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

Полярную ковалентную связь с δ, приближающемуся к 1, можно считать ионной связью. Однако, даже у ионных соединений δ ниже единицы. Поэтому любая ионная связь имеет определенную долю ковалентности.

Химическая связь в большинстве химических 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 (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

Метод валентных связей впервые был использован в 1927 г. немецкими учеными В. Гейтлером и Ф. Лондоном, которые провели квантово-механический расчет молекулы водорода. В методе ВС предполагается, что атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность. Электронная пара заселяет орбиталь то одного, то другого атома. Гейтлер и 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 ВС получил дальнейшее развитие и был распространен на другие молекулы. Метод ВС базируется на следующих основных положениях:

а) химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания АО с образованием электронных пар (обобществление двух электронов);

б) атомы, вступающие в химическую связь, обмениваются между собой электронами, которые образуют связывающие пары. Энергия обмена электронами между атомами (энергия притяжения атомов) вносит основной вклад в энергию химической связи. Дополнительный вклад в энергию связи дают кулоновские силы взаимодействия частиц;

в) в соответствии с принципом Паули химическая связь образуется лишь при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами;

г) характеристики химической связи (энергия, длина, полярность и др.) определяются типом перекрывания АО.

Согласно теории ВС, ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания АО реагирующих атомов.

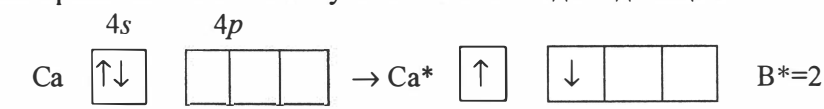
Следует отметить, что электронная структура молекулы значительно отличается от электронной структуры образующих ее атомов. Например, электронные орбитали в молекуле водорода не имеют сферической симметрии, как АО атомов водорода, так как электронная пара постоянно меняет свое положение относительно двух 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 ВС. *Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей называется валентностью.* Согласно обменному механизму метода ВС каждый атом отдает на образование общей электронной пары (ковалентной связи) по одному неспаренному электрону. Количественной мерой валентности в обменном механизме метода ВС считают число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии атома. Это неспаренные электроны внешних оболочек у *s*- и *p*-элементов, внешних и предвнешних оболочек у *d*-элементов, внешних, предвнешних и предпредвнешних оболочек у *f*-элементов.

При образовании химической связи атом может переходить в возбужденное состояние в результате разъединения пары (или пар) электронов и переходе одного электрона (или нескольких электронов, равных числу разъединенных пар) в свободную орбиталь той же оболочки. Например, электронная конфигурация кальция в основном состоянии записывается как [Ar] $4s^2$. В соответствии с обменным механизмом метода ВС валентность его равна нулю, т.е. для Ca $\boxed{\uparrow\downarrow}^{4s^2}$ B=0. У атома кальция в четвертой оболочке (n=4) имеются вакантные *p*-орбитали. При возбуждении атома происходит распаривание электронов и один из 4*s*-электронов переходит в свободную 4*p*-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 в вакантные орбитали 3*d*-подоболочки, соответственно сера кроме валентности основного состояния 1 и 2 , имеет еще валентности

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

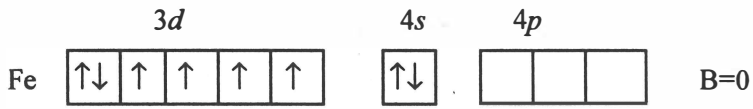
Элемент	Основное состояние					Возбужденное состояние				
	Электронная конфигурация	Заполнение орбиталей			Валентность	Электронная конфигурация	Заполнение орбиталей			Валентность
		s	*p*	*d*			*s*	*p*	*d*	
Водород	$1s^1$	1*s* ↑			1					
Гелий	$1s^2$	1*s* ↑↓			0					
Бериллий	$2s^2$	2*s* ↑↓	2*p*		0	$2s^1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

Продолжение табл. 2.3

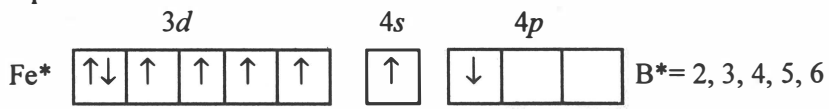
Элемент	Основное состояние					Возбужденное состояние				
	Электронная конфигурация	Заполнение орбиталей			Валентность	Электронная конфигурация	Заполнение орбиталей			Валентность
		s	*p*	*d*			*s*	*p*	*d*	
Кислород	$2s^2 2p^4$	2*s*	2*p*		1, 2					
		↑↓	↑↓ ↑ ↑							
Фтор	$2s^2 2p^5$	2*s*	2*p*		1					
		↑↓	↑↓ ↑↓ ↑							
Сера	$3s^2 3p^4$	3*s*	3*p*	3*d*	1, 2	$3s^1 3p^3 3d^2$	3*s*	3*p*	3*d*	1,2, 4, 6
		↑↓	↑↓ ↑ ↑				↑	↑ ↑ ↑	↓ ↓	
Хлор	$3s^2 3p^5$	3*s*	3*p*	3*d*	1	$3s^1 3p^3 3d^3$	3*s*	3*p*	3*d*	1,3, 5, 7
		↑↓	↑↓ ↑↓ ↑				↑	↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↓	

4 и 6 в возбужденном состоянии, а хлор кроме валентности 1 в основном состоянии, имеет валентности 3, 5 и 7 в возбужденном состоянии.

Следует отметить, что 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:

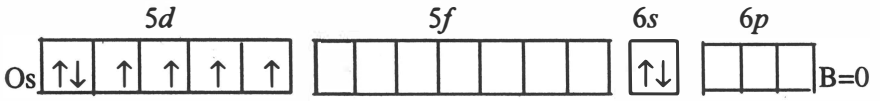


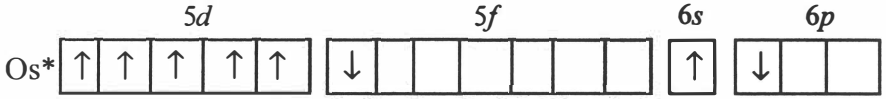
В возбужденном состоянии происходит разъединение 4*s*-пары электронов:



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

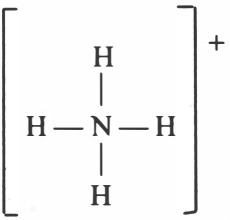
У осмия при возбуждении могут разъединяться не только внешние 6*s*-электроны, но и предвнешние 5*d*-электроны, поскольку в пятой оболочке имеется еще 5*f*-подоболочка со свободными орбиталями, поэтому максимальная валентность осмия равна восьми:



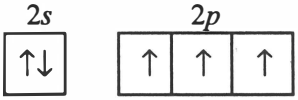


B*=2, 3, 4, 5, 6, 8

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

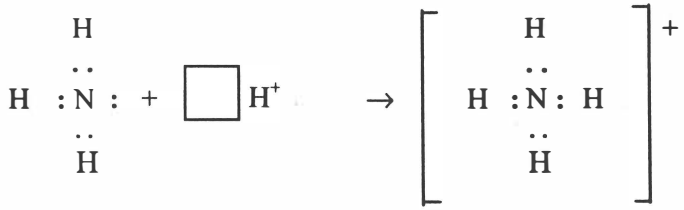


хотя у атома азота всего три неспаренных электрона



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

Азот молекулы аммиака, имеющий три ковалентных 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:

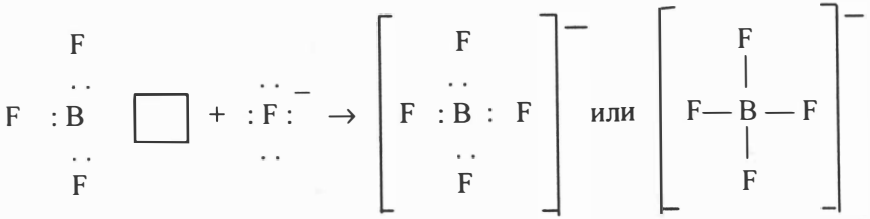


В ионе аммония азот проявляет валентность, равную 4.

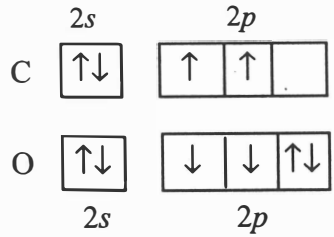
Четвертая ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, характеризуется теми же параметрами, что и остальные три ковалентные связи, образованные по обменному механизму, т.е. в ионе аммония все четыре связи равноценны.

Ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму образуется при взаимодействии многих атомов, ионов и молекул. Более подробно это взаимодействие будет рассмотрено в гл. 3. Здесь покажем это на примерах взаимодействия трифторида бора и фторид-иона с образованием тетрафторборат-иона и в молекуле CO:

$$BF_3 + F^- = BF^-_4$$



Как следует из табл. 2.1, в молекуле CO имеется прочная тройная связь, хотя углерод в невозбужденном состоянии и кислород имеют по два неспаренных электрона, перекрыванием которых и 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:



$C \equiv O$

Как следует из этой модели, валентности кислорода и углерода равны трем, т.е. в молекуле CO существует тройная связь. Однако данная модель не объясняет очень малое значение электрического

момента диполя связи ($\mu_{св}$=0,12*D*), не соответствующее относительно большой разности ЭО кислорода и углерода (ΔЭО=1). Предложена более сложная модель, в которой предполагается *sp*-гибридизация АО углерода (см. § 2.3) и образование связей по донорно-акценторному механизму. Валентности С и О 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, *суммарная валентность элемента равна числу неспаренных электронов (обменный механизм) плюс число связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.*

Вопросы для самоконтроля

2.4. Укажите, у каких из ниже приведенных молекул химические связи имеют полярный характер: F_2, CO, N_2, HBr, Br_2.

2.5. Укажите последовательность возрастания электрического момента диполя у связей: B—N, B—F, B—C, B—O, B—Br.

2.6. Определите валентность иода и фосфора в основном и возбужденном состояниях.

2.7. Определите валентность криптона и ксенона по методу ВС.

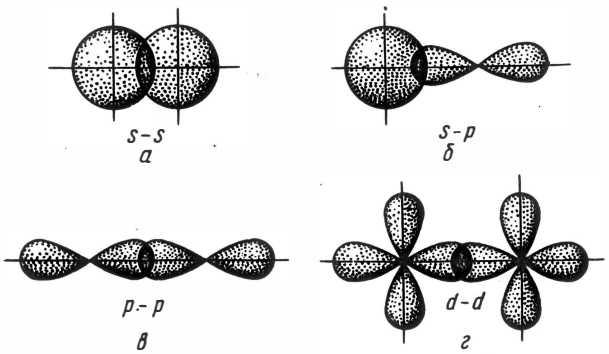
2.8. Укажите механизм образования связей в ионе гидроксония H_3O^+. Какую валентность имеет кислород в этом ионе?

§ 2.3. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Как уже указывалось, ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определенными ориентациями АО в пространстве.

Сигма-связь. *Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется 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 и *f*-орбиталей с друг другом и другими орбиталями. Сигма-связь обычно охватывает два атома и не простирается за их пределы, поэтому является локализованной двухцентровой связью.

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



Р и с . 2.3. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ-связей

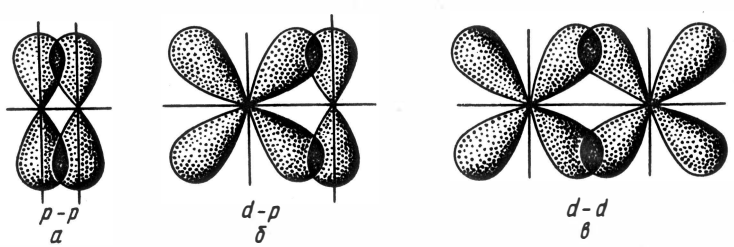
Связь, образованная перекрыванием АО по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания), называется π-связью. Пи-связь может образовываться при перекрывании *p* — *p*-орбиталей (рис. 2.4, *а*), *p* — *d*-орбиталей (рис. 2.4, *б*), *d* — *d*-орбиталей (рис. 2.4, *в*), а также *f* — *p*-, *f* — *d*- и *f* — *f*-орбиталей.

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

Соответственно, *s*-элементы могут образовывать только σ-связи, *p*-элементы — σ- и π-связи, *d*-элементы — σ-, π- и δ-связи, а *f*-элементы — σ-, π-, δ- и еще более сложные связи. В связи с меньшим перекрыванием АО прочность у π- и δ-связей ниже, чем у σ-связей.

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

Кратная связь изображается двумя черточками: O=O, $\begin{matrix}\backslash & / \\ C=C \\ / & \backslash\end{matrix}$, O=C=O.



Р и с . 2.4. Перекрывание атомных орбиталей при образовании π-связей

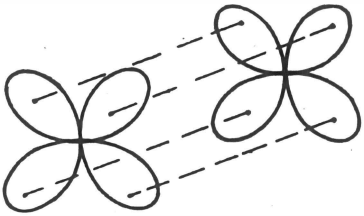


Рис. 2.5. Направления перекрывания атомных *d*-орбиталей при образовании δ-связей

Хотя энергия π-связи меньше, чем энергия σ-связи, однако 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 оксида углерода. Тройная связь изображается тремя черточками: $N \equiv N$, $— C \equiv C —$, $C \equiv O$. Энергия тройной связи выше, а длина связи ниже, чем энергии и длины простой и двойной связей (см. табл. 2.1).

Число связей между атомами в методе ВС называется кратностью связи.

В некоторых молекулах и ионах, содержащих двойные связи, π-связи являются делокализованными, т.е. охватывающими не два атома, а часть или целые молекулы или ионы. Например, структура молекулы 1, 3-бутадиена может быть записана в двух формах

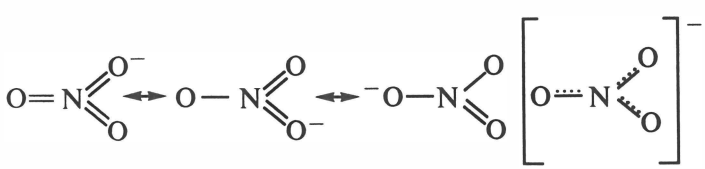
$$CH_2 = CH — CH = CH_2 \quad \text{и} \quad CH_2 — CH = CH — CH_2$$

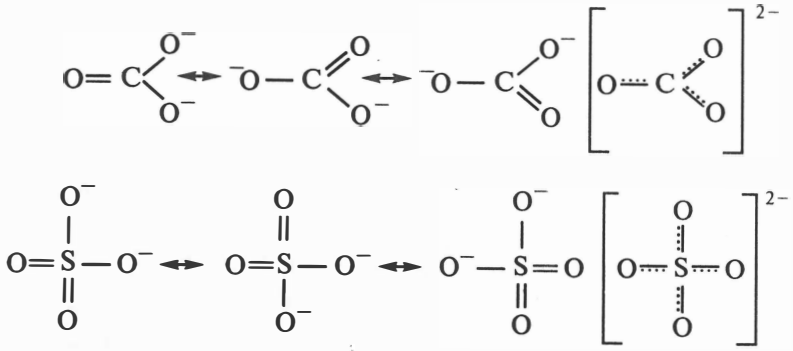
В действительности в чистом виде не существует ни та и ни другая структура, а гибридная структура, в которой π-электроны не принадлежат двум конкретным атомам, а всей молекуле в целом. Пи-связи в молекулах или ионах, у которых возможно несколько способов локализации связей между атомами, называются делокализованными связями, обозначаемыми пунктиром:

$$CH_2 \text{------} CH \text{------} CH \text{------} CH_2$$

Приведенная структура называется резонансной.

Другими примерами соединений с делокализованными связями служат молекула озона O_3, бензола (см. гл. 13), а также ионы NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}:





Гибридизация атомных орбиталей. В молекуле метана CH_4 существуют четыре связи С—Н, имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три *p*- и одна *s*-орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются *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 АО (*s*-, *p*-, *d*- или *f*-АО), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смешение) АО, т.е. из разных АО образуются одинаковые (эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали. Причем, гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Идея о гибридизации АО — это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений.

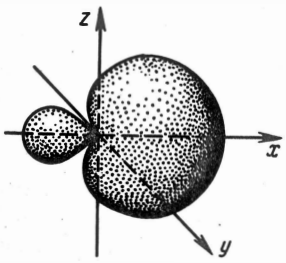
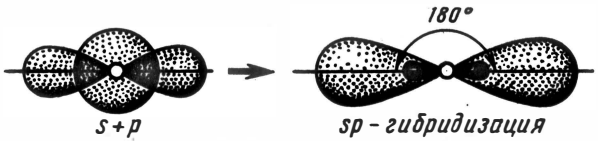


Рис. 2.6. Атомная *sp*–гибридная орбиталь

Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО (рис. 2.6). В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенси-

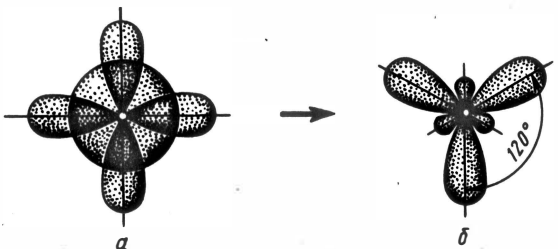
рует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

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



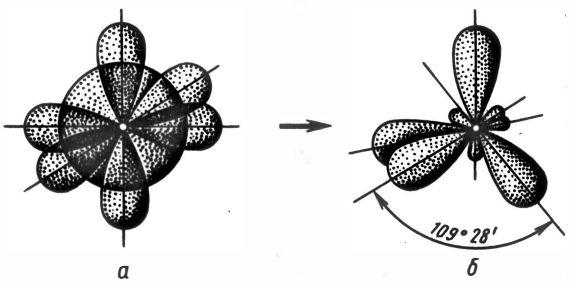
Р и с . 2.7. Схема *sp*-гибридизации

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



Р и с . 2.8. Схема sp^2-гибридизации

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



Р и с . 2.9. Схема sp^3-гибридизации

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

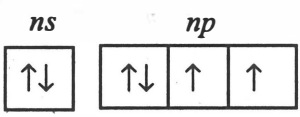
Таблица 2.4. **Пространственная конфигурация некоторых соединений**

Тип гибридизации центрального атома	Конфигурация молекулы	Угол между связями, град	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°28	CH_4, SiH_4
dsp^2	Плоский квадрат	90	$PdBr_4^{2-}$
dsp^3	Тригональная бипирамида	90 и 120	PF_5
d^2sp^3	Октаэдр	90	SF_6, $SbCl_6^-$
d^4sp^3	Додекаэдр	90	$Mo(CN)_8^{4-}$

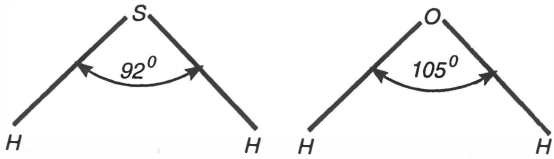
Как видно из рис. 2.7—2.9, гибридные облака обладают пространственной симметрией, наличие которой снижает энергию отталкивания электронов друг от друга и соответственно энергию молекул.

Пространственная конфигурация молекул. Пространственная структура молекул определяется числом атомов в молекуле и направленностью химических связей.

Молекула, образованная двумя атомами, линейна. Если на внешней оболочке атома имеются два неспаренных *p*-электрона, то при перекрывании их АО орбиталями двух других атомов образуются угловые молекулы. К таким атомам относятся атомы *p*-элементов VI группы (O, S, Se, Te), электронная конфигурация внешних оболочек у которых приведена ниже

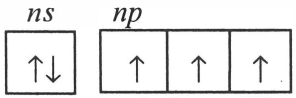


Два неспаренных *p*-электрона в атоме расположены перпендикулярно друг к другу, поэтому угол в плоских молекулах H_2S, H_2Se и H_2Te близок к 90°. Вследствие отталкивания электронов валентный угол между связями в молекуле H_2S несколько выше 90°. У молекул воды угол между связями значительно больше и равен 105° (рис. 2.10). Такую структуру молекулы можно объяснить, если принять, что происходит sp^3-гибридизация АО кислорода при образовании воды. При этом две гибридных орбитали перекрываются орбиталями водорода. На двух орбиталях остаются неподеленные пары электронов, из-за отталкивания от которых других пар электронов угол между связями уменьшается со 109° до 105°.



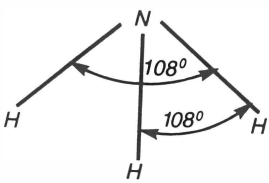
Р и с . 2.10. Валентные углы у молекул H_2S, H_2O

Соединения *p*-элементов V группы с водородом и галогенами (PCl_3, $AsBr_3$, и др.) имеют пирамидальную конфигурацию. Атомы этих элементов имеют на внешних оболочках три неспаренных электрона, атомные орбитали которых расположены в пространстве под углом 90°:

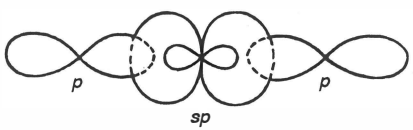


При образовании трех химических связей при перекрывании АО азота орбиталями водорода возникает пирамидальная структура, с валентными углами 108° (рис. 2.11). Такое значение валентного угла можно объяснить, если принять, что происходит sp^3-гибридизация АО азота. Три гибридные орбитали перекрываются орбиталями водорода, одна орбиталь занята неподеленной парой электронов азота. Из-за отталкивания от этой пары электронов других пар электронов угол между связями уменьшается для sp^3-гибридизации с 109°30' до 108° (см. рис. 2.11).

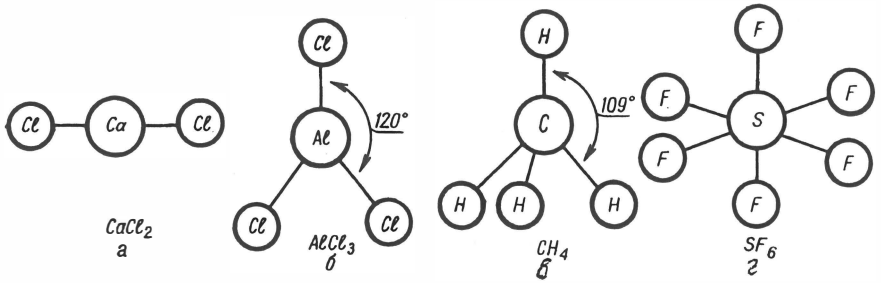
Гибридизация АО определяет пространственную конфигурацию молекул. Так при *sp*-гибридизации образуются линейные молекулы (см. рис. 2.7). Например, при взаимодействии кальция, у которого при гибридизации АО на внешней оболочке оказываются две гибридные *sp*-орбитали, с галогенами, например с хлором, образуется линейная структура (рис. 2.12).



Р и с . 2.11. Валентные углы у молекулы NH_3



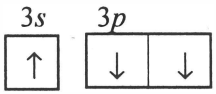
Р и с . 2.12. Перекрывание двух *p*-орбиталей хлора с двумя *sp*-орбиталями кальция



$CaCl_2$ а $AlCl_3$ б CH_4 в SF_6 г

Р и с. 2.13. Конфигурации молекул, обусловленных гибридизацией АО атомов: линейная (*а*), треугольная (*б*), тетраэдрическая (*в*) и октаэдрическая (*г*)

При sp^2-гибридизации образуются плоские молекулы с валентными углами 120°. Например, у алюминия в возбужденном состоянии на внешней подоболочке имеются 3*s*- и 3*p*-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°29'. Такую структуру например имеют молекулы метана CH_4, фтороуглерода CF_4 .

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

Полярность молекул. Молекулы могут быть полярными и неполярными. Полярность молекул характеризуется значением *электрического момента диполя* $\mu_м$, *который равен векторной сумме электрических моментов диполей связей, имеющихся в молекуле.* Электрический момент диполя двухатомных молекул $\mu_м$ равен электрическому моменту диполя связи $\mu_{св}$. Если связь неполярная, то и молекула неполярна. В многоатомных молекулах зависимость электрического момента диполя молекулы от электрических моментов

диполей связей более сложная. Например, молекула CO_2, O=C=O, неполярна, хотя связи C=O полярны, так как происходит компенсация диполей

$$O \leftarrow \quad C \quad \rightarrow O$$

и суммарный электрический момент диполя молекулы равен нулю.

Вследствие того, что суммарные электрические моменты диполей молекул с гибридизацией АО центрального атома, таких как $CaCl_2$, (*sp*-гибридизация), BF_3 (sp^2-гибридизация), CH_4 (sp^3-гибридизация), равны нулю, то эти молекулы неполярны. Однако, если с атомом, у которого происходит гибридизация АО, реагируют различные атомы, то молекула становится полярной. Например, молекула BF_2Cl, в отличие от BF_3, полярна. Электрические моменты диполей некоторых молекул приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5. **Электрические моменты диполей молекул в газовой фазе**

Молекула	$\mu_м$, *D*	Молекула	$\mu_м$, *D*	Молекула	$\mu_м$, *D*
NO_2	0,29	SO_2	1,63	H_2O	1,84
F_2O	0,30	C_6H_5Cl	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

Вопросы для самоконтроля

2.9. Назовите молекулы, кроме рассмотренных в учебнике, у которых наблюдается 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 полярны?

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 две структуры (два изомера):

Какая из этих структур полярна?

§ 2.4. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Рассмотренный метод ВС обладает многими достоинствами. Он относительно прост и нагляден и позволяет предсказывать свойства многих молекул, таких как пространственная конфигурация, полярность, энергия и длина связей и др. Однако свойства некоторых молекул и ионов метод ВС объяснить не в состоянии. В методе ВС 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 ВС молекула кислорода не имеет неспаренных электронов, между тем кислород парамагнитен.

Более общим является метод молекулярных орбиталей (МО), позволяющий объяснить ряд явлений и фактов непонятных с точки зрения метода ВС.

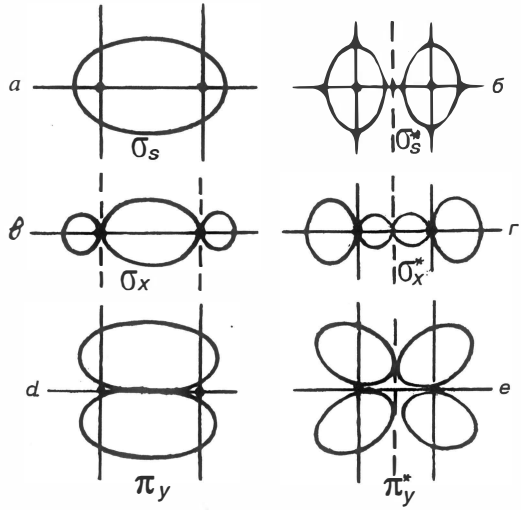
Основные понятия. Согласно методу МО электроны в молекулах распределены по молекулярным орбиталям, которые подобно атомным орбиталям (АО) характеризуются определенной энергией (энергетическим уровнем) и формой. В отличие от АО молекулярные орбитали охватывают не один атом, а всю молекулу, т.е. являются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

Наиболее широко в методе МО используется линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО). При этом соблюдается несколько правил.

1. Число МО равно общему числу АО, из которых комбинируются МО.

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

3. Электроны заполняют МО, как и АО, в порядке возрастания энергии, при этом соблюдается принцип запрета Паули и правило Гунда.



Р и с . 2.14. Контурные формы связывающих (*а, в, д*) и разрыхляющих (*б, г, е*) МО, образованных при перекрывании *s*(*а, б*)-, p_x(*в, г*)- и p_y(*д, е*)-АО

4. Наиболее эффективно комбинируются АО с теми АО, которые характеризуются сопоставимыми энергиями и соответствующей симметрией.

5. Как и в методе ВС, прочность связи в методе МО пропорциональна степени перекрывания атомных орбиталей.

Связывающие и разрыхляющие орбитали. Если обозначить АО атомов А и В через ψ_A и ψ_B, а МО через ψ_{AB}, то согласно ЛКАО

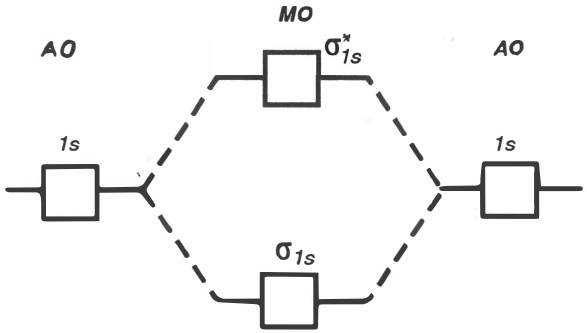
$$\psi_{AB} = a\,\psi_A \pm b\,\psi_B, \qquad (2.2)$$

где ψ_{AB} — волновая функция электрона в молекуле (МО); a и b — коэффициенты, учитывающие долю каждой АО в образовании МО; ψ_A и ψ_B — волновые функции электронов (АО) соответственно в атомах А и В.

При знаке плюс получаются с в я з ы в а ю щ и е МО, при знаке минус — р а з р ы х л я ю щ и е МО*. Молекулярные орбитали, получающиеся при комбинации *s*-АО, называются σ_s-МО, при комбинации p_x-АО — σ_x-МО (где x — координата по линии, соединяющей ядра атомов), при комбинации p_y- и p_z-АО — π_y- и π_z-МО (рис. 2.14). π-Молекулярные орбитали также формируются при комбинации *p*- и *d*-АО и некоторых *d*-АО. Кроме того при комбинации *d*-АО образуются δ-МО.

---

* Разрыхляющие орбитали обозначаются звездочкой.



Р и с . 2.15. Диаграмма энергетических уровней АО атомов и МО двухатомных молекул первого периода

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

Разрыхляющие МО имеют пониженную электронную плотность между ядрами (рис. 2.14, *б, г, е*), поэтому они не связывают атомы в молекулу и называются также антисвязывающими МО.

Порядок и энергия связи. В методе МО вместо кратности связи вводится понятие порядок связи n, который равен половине разности числа электронов на связывающих $N_{св}$ и разрыхляющих $N_р$ МО

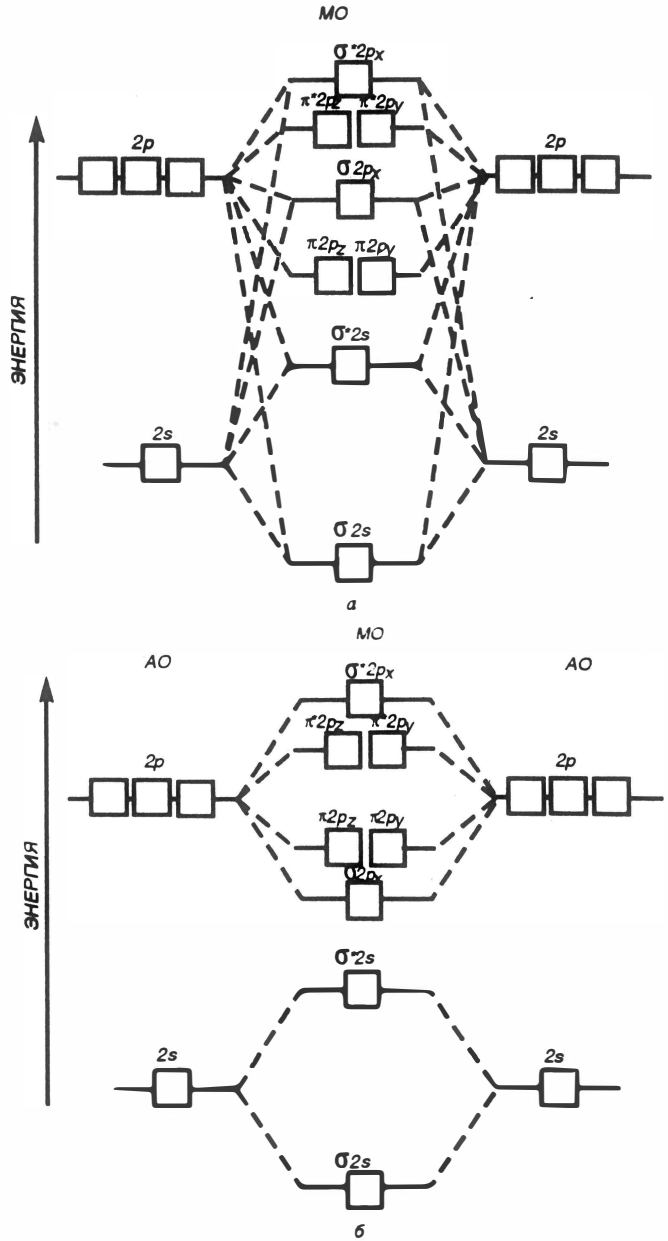
$$n = \frac{N_{св} - N_р}{2}. \qquad (2.3)$$

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

В отличие от метода ВС в методе МО 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: $n = {}^1/_2, 1, {}^3/_2, 2, {}^5/_2, 3$ ....

Энергия связывающих МО ниже энергии разрыхляющих МО (рис. 2.15).

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



Р и с. 2.16. Диаграмма энергетических уровней АО и МО двухатомных гомоядерных молекул элементов от начала (до N_2) (*а*) и до конца (от O_2 до F_2) (*б*) второго периода

Однако соотношение уровней энергий σ_x- и π-МО может измениться даже в одном и том же периоде из-за взаимодействия электронов МО, у которых разница энергий не очень велика (рис. 2.16). Например, по возрастанию энергии МО орбитали двухатомных молекул 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 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 записать через электронные конфигурации атомов и молекул. Электронные конфигурации молекул записываются через обозначения МО. Например, образование химической связи в двухатомной молекуле лития может быть представлено через электронные конфигурации атомов и молекулы лития:

$$2\ \mathrm{Li}\ [1s^2\ 2s^1] \rightarrow \mathrm{Li_2}\ [(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ ].$$

Так как энергии $\sigma 1s$ и $\sigma^* 1s$ взаимно компенсируют друг друга, то они не участвуют в образовании химической связи и называются внутренними несвязывающими МО, поэтому в сокращенной записи могут либо не записываться, либо иметь условное обозначение, например К. Соответственно сокращенная электронная конфигурация молекулы Li_2 имеет формулу Li_2 [K_1 $(\sigma 2s)^2$], молекулы Na_2 — $Na_2[K_2(\sigma 3s)^2]$, молекулы N_2—$N_2[K_1\ (\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2]$, молекулы Br_2 — $Br_2\ [K_1\ (\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2]$.

Вопросы для самоконтроля

2.13. Приведите электронную конфигурацию молекулы кислорода по методу МО.

2.14. С помощью метода МО определите возможно ли образование ионов H_2^+ и H_2^-? Если возможно, то определите порядок их связей и укажите их магнитные характеристики (парамагнетизм или диамагнетизм). Приведите электронные конфигурации ионов.

2.15. С помощью метода МО 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 МО И ИХ СВОЙСТВА

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

$$2\,H\,[\,1s^1\,] \rightarrow H_2\,[\,(\sigma 1s)^2\,]$$

В соответствии с энергетической диаграммой (см. рис. 2.15) при образовании связи два 1*s*-электрона окажутся на σ1*s*-молекулярной орбитали, а σ*1*s*-орбиталь будет незаполненной (рис. 2.17). Соответствующий порядок связи равен (2—0)/2=1. Молекулярный водород диамагнитен.

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

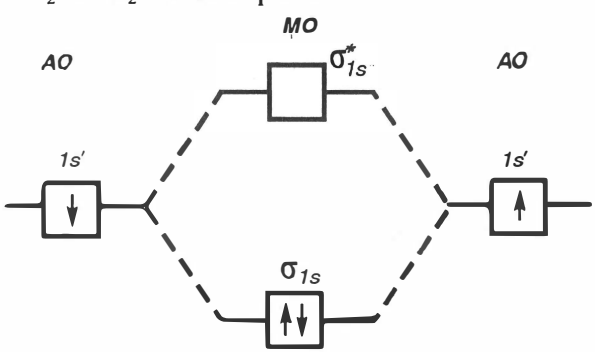
$$H\,[\,1s^1\,] + H^+\,[1s^0\,] \rightarrow H_2^+\,[\,(\sigma 1s)^1\,]$$

Порядок связи МО равен (1—0)/2=0,5 (табл. 2.6), длина связи у молекулы H_2 меньше, а энергия связи больше, чем у молекулярного иона H_2^+. Метод МО указывает на возможность образования отрицательно заряженного молекулярного иона H_2^-

$$H\,[\,1s^1\,] + H^-\,[1s^2\,] \rightarrow H_2^-\,[\,(\sigma 1s)^2\,(\sigma^* 1s)^1\,]$$

Порядок связи равен (2—1)/2=0,5. Его энергия и длина связи должны быть близки к энергии и длине связи иона H_2^+.

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



Р и с . 2.17. Энергетическая диаграмма АО атомов водорода и МО молекул водорода

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

МО	H_2	H_2^+	He+He	He_2^+
σ^*1s	—	—	↑↓	↑
$\sigma 1s$	↑↓	↑	↑↓	↓↑
Порядок связи	1	0,5	0	0,5
Длина связи, нм	0,074	0,106	Молекула не	0,108
Энергия диссоциации, кДж/ моль	436	256	образуется	230

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

В соответствии с методом МО молекула B_2 может образоваться (табл. 2.7), что и доказано экспериментально.

Из табл. 2.7 также следует, что возможно существование молекулы C_2 и невозможно образование молекулы Ne_2. Так как согласно методу МО электронные конфигурации дикислорода O_2 имеют два неспаренных электрона, то кислород должен быть парамагнитен, что подтверждено экспериментально. Предсказание парамагнитных свойств кислорода явилось важным успехом теории МО. Парамагнитными свойствами должен обладать и дибор.

Как следует из табл. 2.7, возможно существование молекулярных ионов N_2^+, O_2^+, O_2^-, F_2^+, причем энергия связи в O_2^+ и F_2^+ больше, чем энергия связи в соответствующих молекулах. Частицы, имеющие неспаренные электроны, называются радикалами, супероксид-ион O_2^- является анион-радикалом. Он играет существенную роль в некоторых окислительно-восстановительных процессах, в частности внутри живых клеток. Катион-радикалы O_2^+, N_2^+ являются компонентами верхней части земной атмосферы и участвуют в важных окислительно-восстановительных процессах.

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

Таблица 2.7. **Электронные конфигурации и некоторые экспериментальные данные двухатомных частиц *p*-элементов второго периода**

МО	B_2	C_2	N_2	N_2^+	O_2
σ^*2p_x	—	—	—	—	—
π^*2p_y, π^*2p_z	— —	— —	— —	— —	↿⇂ ↿⇂
$\sigma 2p_x$	—	—	↿⇂	↿	↿⇂
$\pi 2p_y, \pi 2p_z$	↿⇂ ↿⇂	↿⇂ ↿⇂	↿⇂ ↿⇂	↿⇂ ↿⇂	↿⇂ ↿⇂
σ^*2s	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂
$\sigma 2s$	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂
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	ПМ*	ДМ*	ДМ	ПМ	ПМ

МО	O_2^+	O_2^-	F_2	F_2^+	Ne+Ne
σ^*2p_x	—	—	—	—	↿⇂
π^*2p_y, π^*2p_z	— ↿	↿⇂ ↿	↿⇂ ↿⇂	↿⇂ ↿	↿⇂ ↿⇂
$\sigma 2p_x$	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂
$\pi 2p_y, \pi 2p_z$	↿⇂ ↿⇂	↿⇂ ↿⇂	↿⇂ ↿⇂	↿⇂ ↿⇂	↿⇂ ↿⇂
σ^*2s	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂
$\sigma 2s$	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂
Порядок связи	2,5	1,5	1	1,5	0
Длина связи, нм	0,112	0,126	0,142		Молекула не образуется
Энергия диссоциации, кДж/моль	629	390	159	318	
Магнитные свойства	ПМ	ПМ	ДМ	ПМ	

*ПМ и ДМ — парамагнитные и диамагнитные вещества.

Сравнение методов валентных связей и молекулярных орбиталей. Методы ВС и МО имеют некоторые общие положения и выводы:

1. Они дают одинаковое распределение электронной плотности в соединениях, которое можно объяснить по тому и другому методу.

2. Условием образования химической связи является перекрывание АО, причем прочность связи растет с увеличением электронной плотности между ядрами.

3. В зависимости от типа АО образуются σ-, π-, и δ-связи.

Однако, как указывалось ранее, метод МО более универсальный и может объяснить возникновение и характер связей у более широкого круга соединений. С его помощью удается рассчитать параметры связей и соединений.

Однако, он более сложен, менее нагляден, кроме того он не дает характеристику отдельных атомов в молекулах и фрагментах молекул, что в некоторых случаях имеет важное значение. Поэтому методы ВС и МО не исключают, а взаимно дополняют друг друга. Метод ВС позволяет объяснить химические связи и свойства многих соединений. Метод МО обеспечивает общий подход ко всем типам химических соединений. Он удобен для проведения расчетов с помощью ЭВМ.

Вопросы для самоконтроля

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 у B_2 ?

2.17. Объясните, почему удаление электрона из молекул O_2 и F_2 упрочняет, 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. Нарисуйте энергетические диаграммы молекул C_2, N_2 и F_2 по методу МО.

Глава третья

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В предыдущей главе было рассмотрено взаимодействие атомов с образованием молекул, а также представлены структуры и некоторые свойства молекул. Настоящая глава посвящена взаимодействию молекул.

При сближении молекул появляется притяжение, что обусловливает возникновение конденсированного состояния вещества. К основным видам взаимодействия молекул следует отнести вандерваальсовы силы, водородные связи и донорно-акцепторное взаимодействие.

§ 3.1. ВАНДЕРВААЛЬСОВЫ СИЛЫ

В 1873 г. голландский ученый И. Ван-дер-Ваальс предположил, что существуют силы, обусловливающие притяжение между молекулами. Эти силы позднее получили название вандерваальсовых сил. Они включают в себя три составляющие: диполь-дипольное, индукционое и дисперсионное взаимодействия.

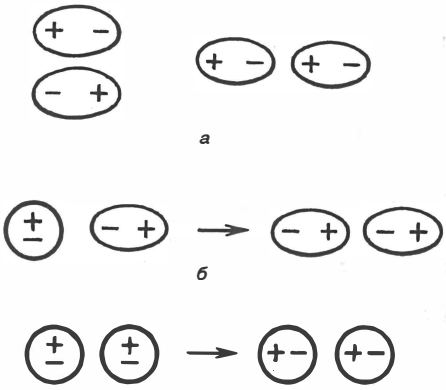


Рис. 3.1. Вандерваальсовы взаимодействия молекул:
а — диполь-дипольное (ориентационное); *б* — индукционное; *в* — дисперсионное

Диполь-дипольное взаимодействие. При сближении полярных молекул они ориентируются таким образом, чтобы положительная сторона одного диполя была ориентирована к отрицательной стороне другого диполя (рис. 3.1, *а*).

Возникающее между диполями взаимодействие называется 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 шестой степени. Энергия индукционного взаимодействия возрастает с увеличением поляризуемости молекул, т.е. способности молекулы к образованию диполя под воздействием электрического поля. Величину поляризуемости выражают в единицах объема. Поляризуемость в однотипных молекулах растет с увеличением размера молекул (табл. 3.1). Энергия индукционного взаимодействия значительно меньше энергии диполь-дипольного взаимодействия (табл. 3.1).

Дисперсионное притяжение. В любой молекуле возникают флуктуации электрической плотности, в результате чего появляются мгновенные диполи, которые в свою очередь индуцируют мгновенные диполи у соседних молекул (рис. 3.1, *в*). Движение мгновенных диполей становится согласованным, их появление и распад происходит синхронно. В результате взаимодействия мгновенных диполей энергия системы понижается. Энергия дисперсионного взаимодействия пропорциональна поляризуемости молекул и обратно пропор-

циональна расстоянию между центрами частиц. Для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является единственной составляющей вандерваальсовых сил (табл. 3.1).

Таблица 3.1. **Вклад отдельных составляющих в энергию межмолекулярного взаимодействия**

Вещество	Электрический момент диполя, D	Поляризуемость, $м^3 \cdot 10^{30}$	Энергия взаимодействия, кДж/моль				Температура кипения, К
			ориентационная	индукционная	дисперсионная	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
Xe	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	0,70	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

Энергия вандерваальсова взаимодействия. Энергия всех видов вандерваальсова 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 результирующей энергии вандерваальсова взаимодействия $E_В$ от расстояния между молекулами, $l_В$, выражается уравнением

$$E_В = -\frac{a}{l_В^6} + \frac{b}{l_В^{12}}, \qquad (3.1)$$

где a и b — постоянные.

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

Как видно из табл. 3.1, с увеличением размера молекул в ряду Ar—Xe и HCl—HI растет их поляризуемость и энергия дисперсионного притяжения. Ориентационное взаимодействие вносит значительный вклад в вандерваальсовы силы лишь в случае молекул с большим электрическим моментом диполя. С увеличением суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия возрастет температура кипения жидкостей, а также теплота их испарения.

Суммарная энергия вандерваальсового взаимодействия молекул на 1—2 порядка ниже энергии химических связей.

Итак, между молекулами возникают относительно слабые вандерваальсовы взаимодействия, включающие дисперсионные силы, а для полярных молекул и диполь-дипольное притяжение и индукционные взаимодействия.

Вопросы для самоконтроля

3.1. Укажите, какие виды вандерваальсовых сил существуют в жидких CO_2, Cl_2 и H_2S?

3.2. Какова природа преобладающих сил межмолекулярного взаимодействия в каждом из следующих веществ: O_2, H_2O_2 и H_2O?

§ 3.2. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Общие понятия. *Химическая связь, образованная положительно поляризованным водородом молекулы* A–H *(или полярной группы*—A–H*) и электроотрицательным атомом* B *другой или той же молекулы, называется водородной связью*. Если водородная связь образуется между разными молекулами, она называется м е ж м о л е к у л я р н о й, если связь образуется между двумя группами одной и той же молекулы, то она называется в н у т р и м о л е к у л я р н о й. Водородная связь между молекулами A–H и B–R обозначается тремя точками

$$A–H + B–R \rightarrow A–H\cdots B–R$$

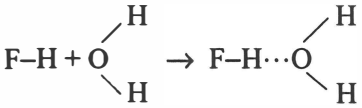
водород в данном случае образует две химические связи, причем они не равноценны.

Образование водородной связи обусловлено тем, что в полярных молекулах A–H или полярных группах –A–H поляризованный атом водорода обладает уникальными свойствами: отсутствием внутренних электронных оболочек, значительным сдвигом электронной пары к атому с высокой электроотрицательностью и очень малым размером. Поэтому водород способен глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего отрицательно поляризованного атома.

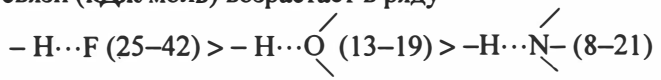
Атомы A и B могут быть одинаковыми, как при взаимодействии HF

$$F^{\delta-}–H^{\delta+} + F^{\delta-}–H^{\delta+} \rightarrow F–H\cdots F–H$$

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

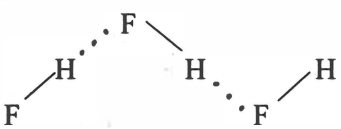


Энергия и длина водородной связи. Энергия водородной связи возрастает с увеличением электроотрицательности (ЭО) и уменьшением размеров атомов В. Поэтому наиболее прочные водородные связи возникают, когда в качестве атомов В выступают F, O или N. Энергия связи (кДж/моль) возрастает в ряду



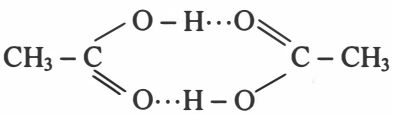
Несмотря на высокую ЭО у хлора, водородная связь –H···Cl– относительно слабая из-за большого размера атома хлора.

Как видно, энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергией ковалентной связи и вандерваальсовых сил. Также промежуточные значения имеют длины водородных связей. Так, в полимере $(HF)_n$

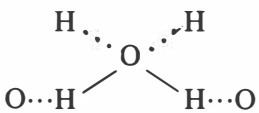


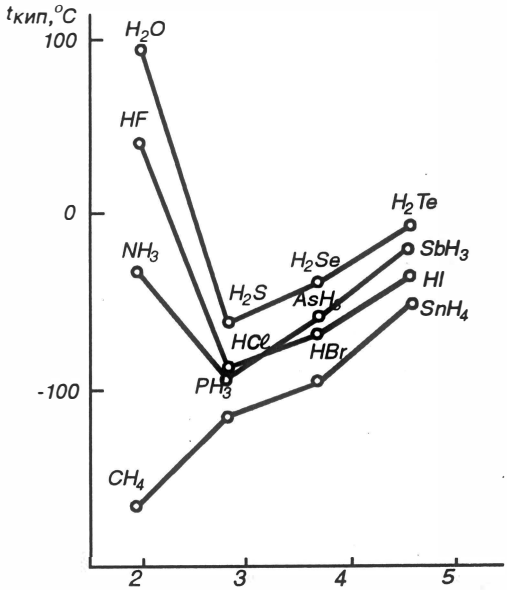
длина связи F–H = 0,092 нм, а связи F···H — 0,14 нм. У воды длина связи O–H — 0,096 нм, а связи O···H — 0,177 нм.

Влияние водородных связей на свойства веществ. При возникновении водородных связей образуются димеры, тримеры или полимерные структуры, например зигзагообразные структуры $(HF)_n$, кольцевые структуры некоторых органических кислот, например уксусной кислоты



или более сложные конфигурации, например у льда, у которого молекулы воды образуют по четыре водородные связи



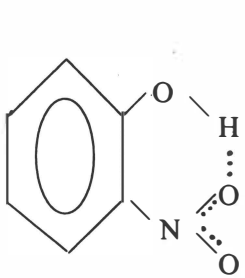


Р и с . 3.2. Температуры кипения некоторых соединений водорода

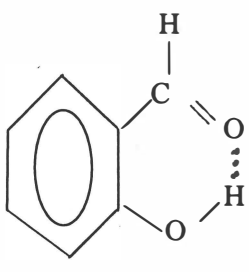
Соответственно в жидком состоянии молекулы, вступающие в водородные связи, ассоциированы, а в твердом состоянии образуют сложные кристаллические структуры.

Образование межмолекулярных водородных связей приводит к существенному изменению свойств веществ: повышению вязкости, диэлектрической постоянной, температур кипения и плавления, теплот плавления и парообразования. Например, вода, фтороводород и аммиак имеют аномально высокие температуры кипения (рис. 3.2) и плавления. Под влиянием водородных связей изменяются и химические свойства.

Внутримолекулярные водородные связи. Водородная связь может также возникнуть между атомами водорода и отрицательными атомами полярных групп в одной и той же молекуле. Например, в *о*-нитрофеноле (*а*) и салициловом альдегиде (*б*)



а



б

возникает водородная связь между водородом групп –О–Н и кислородом других групп.

Молекулы с внутримолекулярными водородными связями не могут вступать в межмолекулярные водородные связи. Поэтому вещества с такими связями не образуют ассоциатов, более летучи, имеют более низкие вязкости, температуры кипения и плавления, чем их изомеры, способные образовать межмолекулярную связь.

Значение водородных связей. Так как многие соединения содержат ковалентные полярные связи H–O и H–N, то водородные связи очень распространены. Они проявляются не только в воде, но и в различных кристаллических веществах, полимерах, белках, живых организмах. Например, практически все соли образуют кристаллогидраты, в которых имеются водородные связи. Вследствие невысоких значений энергии водородные связи относительно легко разрушаются и вновь возникают.

Важную роль водородные связи играют в белках, у которых спиральные полимерные структуры объединяются связями N–H···O. Двойные спирали нуклеиновых кислот соединяются межмолекулярными водородными связями N–H···N и N–H···O.

Итак, между полярными молекулами, содержащими в одной или обоих молекулах атом водорода, возникают водородные связи, которые существенно влияют на свойства вещества.

Вопросы для самоконтроля

3.3. Объясните закономерности изменения температуры плавления в ряду:

CH_4 (–182,5°C), NH_3 (–77,7°C), H_2O(0°C)

3.4. Пероксид водорода имеет температуру плавления –0,4°C и кипения +150°C и высокую вязкость. Электрический момент диполя молекулы 2,25 *D*. Объясните причину таких высоких значений температур плавления и кипения, а также высокой вязкости. Какие взаимодействия могут быть между молекулами H_2O_2 ? Приведите схемы связей.

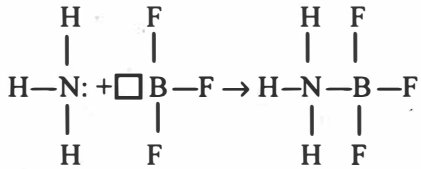
§ 3.3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

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:

$$NH_3+BF_3 = NH_3BF_3$$

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 отдает на связь пару электронов, а атом бора – вакантную орбиталь, в результате чего возникает ковалентная связь



В полученном соединении суммарные валентности бора и азота равны четырем.

Комплексы. Аналогичным образом образуется соединение KPF_6 при взаимодействии KF и PF_5, которое можно записать в виде $K[PF_6]$. При взаимодействии сульфата меди и аммиака образуется сложное соединение

$$CuSO_4+4NH_3=CuSO_4 \cdot 4NH_3$$

которое выражается формулой $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. *Сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, получили название комплексных или координационных соединений.*

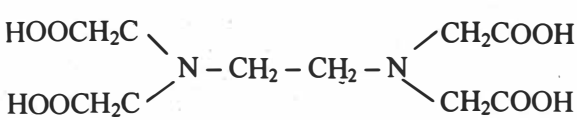
Согласно координационной теории швейцарского ученого А.Вернера комплексные соединения состоят из двух сфер: внешней и внутренней.

В приведенных выше примерах внешними сферами являются K^+ и SO_4^{2-}. Внутренняя сфера, называемая также **комплексом**, включает центральный ион или атом, вокруг которого координируются отрицательно заряженные ионы или нейтральные молекулы. При записи комплексного соединения внутреннюю сферу или комплекс заключают в скобки, например $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Центральный ион или атом называется **комплексообразователем**, а координируемые им ионы или молекулы – **лигандами**. В приведенных выше примерах комплексообразователями являются ион фосфора в $[PF_6]^-$ и ион меди Cu^{2+} в $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Число монодентантных лигандов, координируемых комплексообразователем, называют **координационным числом**. В приведенных примерах координационное число равно соответственно 6 и 4.

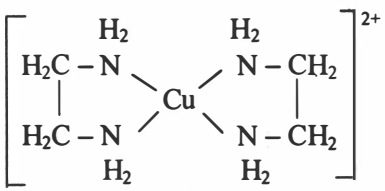
В зависимости от заряда различают анионные комплексы, например $[PF_6]^-$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$, катионные комплексы, например $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$, и нейтральные комплексы, например $[Ni(CO)_4]$ и $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Нейтральные комплексы не имеют внешней сферы. Заряд комплекса численно равен алгебраической сумме заряда центрального иона и зарядов лигандов. Например, заряд Z комплекса $[Zn(CN)_4]^{2-}$ равен $Z = Z_{Zn}^{2+} + 4Z_{CN}^{-} = 2 + 4\,(-1) = -2$.

Комплексообразователи. Комплексообразователями служат атомы или ионы, имеющие вакантные орбитали. Способность к комплексообразованию возрастает с увеличением заряда иона и уменьшением его размера. К наиболее распространенным комплексообразователям относятся ионы *d*-элементов VII, VIII, I и II групп периодической таблицы элементов.

Лиганды. К числу лигандов относятся простые анионы, такие как F^-, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, сложные анионы, например CN^-, NCS^-, NO_2^-, молекулы, например H_2O, NH_3, CO, $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (En). Ионы или отдельные атомы ионов и молекул лигандов имеют неподеленные пары электронов. В зависимости от того, какое число вакантных орбиталей у комплексообразователя занимают лиганды, они подразделяются на монодентантные (одна орбиталь), например NH_3, Cl^-, бидентантные, например N_2H_4 или En, полидентантные, например этилендиаминтетрауксусная кислота (ЕДТА), являющаяся шестидентантным лигандом



Динатриевая соль ЕДТА и сама кислота относятся к классу соединений, называемых комплексонами. Би- и полидентантные лиганды при взаимодействии с комлексообразователями образуют замкнутые циклы, называемые хелатными, поэтому и комплексы с би- и полидентантными лигандами называют хелатными (или клешневидными), например



Номенклатура комплексных соединений. Название комплексного катиона записывается одним словом, начинающимся с названия отрицательного лиганда с прибавлением буквы «о», затем приводятся нейтральные молекулы и центральный атом с указанием римской цифрой его степени окисления для металлов переменной валентности. Для молекул H_2O (аква), NH_3 (аммин), CO (карбонил), NO (нитрозил) даются особые названия, указанные в скобках. Число лигандов обозначают греческими приставками (ди-, три-, тетра- и т.д.) или бис-, трис-, тетракис-, пентакис- и гексакис- для 2, 3, 4, 5 и 6 у комплексов, в названиях которых уже употребляются приставки ди-, три-, и т. д. Например, соединение $[Zn(NH_3)_2Cl]Cl$ называется хлорид хлородиаммин цинка, а $[Ni(En)_2]Cl_2$ — хлорид бис(этилендиамин) никеля (II). Комплексный анион записывается аналогично названию катиона, но с добавлением суффикса -«*ат*» к названию комплексообразователя, например $K_2[Zn(CN)_4]$ — тетрацианоцинкат калия. Нейтральный комплекс записывается подобно катиону, например комплекс $[Ni(CO)_4]$ называется тетракарбонил никеля. Соответственно по типу лигандов комплексы называют аквакомплексы (лиганд H_2O), аминокомплексы (лиганд NH_3), ацидокомплексы (лиганды анионы кислот), комплексонатные комплексы (лиганды-комплексоны) и т. д.

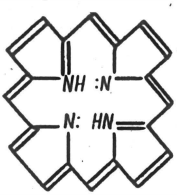
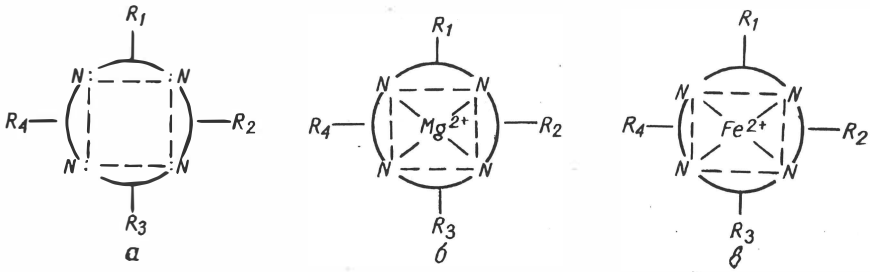


Рис. 3.3. Структура молекул порфина

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 тетрадентантный макроцикл порфин представлен на рис. 3.3. Комплексы с участием порфина называются порфиринами. Они отличаются друг от друга центральными ионами-комплексообразователями и заместителями, присоединенными к атомам углерода на периферии лиганда. В наиболее простом виде порфиновый цикл представлен четырьмя атомами азота, соединенными углеродными цепями (рис. 3.4, *а*). Кроме того, имеются четыре или более заместителей – радикалов R_1, R_2, R_3, R_4 ... В зеленом катализаторе фотосинтеза – хлорофилле роль комплексообразователя выполняет магний (рис. 3.4, *б*). Макроциклический комплекс железа входит в состав гемоглобина (рис. 3.4, *в*).



Р и с . 3.4. Схематическое изображение порфиринового макроцикла (*а*), активного центра хлорофилла (*б*) и гемоглобина (*в*)

Железо координирует кислород в комплексе гемоглобина и переносит его по организму с кровью.Связь кислорода с железом в комплексе не очень прочная и поэтому кислород в организме легко реагирует с восстановителями. Недостаток железа в организме приводит к болезни – анемии. Макроциклы крови могут взаимодействовать с каталитическими ядами, например монооксидом углерода CO, что приводит к отравлению организма.

Сложные лиганды-комплексоны широко используются в аналитической химии, в энергетике для очистки парогенераторов от накипи, в медицине – для очистки почек от камней, для выведения ядов из организма, таких как Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, в химии – как катализаторы некоторых реакций, например восстановления кислорода.

Таким образом, имеется обширный класс соединений, называемых комплексными, в которых существуют ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, между центральным атомом или ионом (комплексообразователем-акцептором) и координируемыми им лигандами, имеющими неподеленные пары электронов (донорами).

Вопросы для самоконтроля

3.5. Определить степень окисления железа в комплексе $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Напишите его название.

3.6. Запишите формулу комплексного соединения трис(этилендиамин)кобальта (III).

3.7. Запишите формулу комплексного соединения гексацианоферрата(III) калия.

3.8. Запишите формулу комплексного соединения, которое образуется при взаимодействии KNO_2 и $Pt(NO_2)_2$. Назовите это соединение.

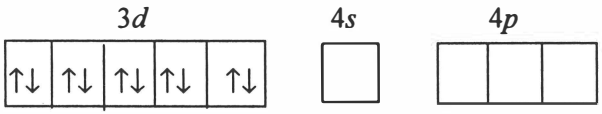
3.9. Используя в качестве лигандов Cl^-, напишите комплексы с Pt(II) и Pt(IV) и дайте им названия.

§ 3.4. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

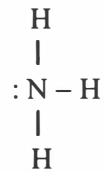
Для объяснения образования химических связей в комплексах используется как метод валентных связей, так и метод молекулярных орбиталей. Кроме того, для объяснения природы связей и свойств комплексных соединений применяется электростатическая теория кристаллического поля. Многие свойства комплексных соединений можно объяснить с позиции метода валентных связей, который и будет использован в данном учебнике.

Метод валентных связей. (ВС) Согласно методу ВС между комплексообразователем и лигандами возникают ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. Комплексообразователь предоставляет на связь валентные орбитали, а лиганды – неподеленные пары электронов. Рассмотрим образование химических связей в комплексах $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ и $[CoF_6]^{3-}$. У иона кадмия на внешней оболочке имеются вакантные 4*s*- и 4*p*-орбитали:

$$Cd^{2+} — 3d^9 4s^0 4p^0$$

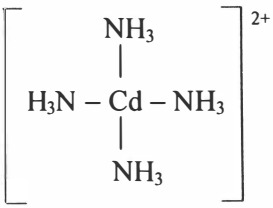


У атомов азота в молекуле аммиака имеются неподеленные пары электронов:

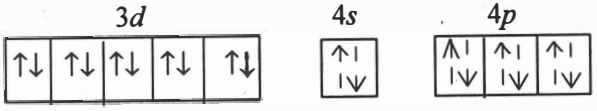


При их взаимодействии образуется комплексный ион

$$Cd^{2+} + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4]^{2+}$$



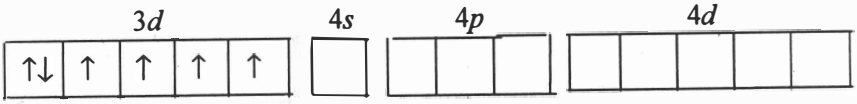
Обозначим электрон на орбиталях, занятых по донорно-акцепторному механизму пунктирными стрелками ↑↓ . Тогда электронную конфигурацию комплекса можно представить в виде:



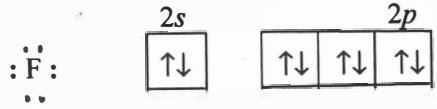
Как видно, в этом случае в образовании связей участвуют одна *s*- и три *p*-орбитали, которые гибридизируются (sp^3), поэтому комплексный ион будет иметь тетраэдрическое строение.

У иона Co^{3+} на внешней оболочке имеются вакантные 4*s*-, 4*p*- и 4*d*-орбитали:

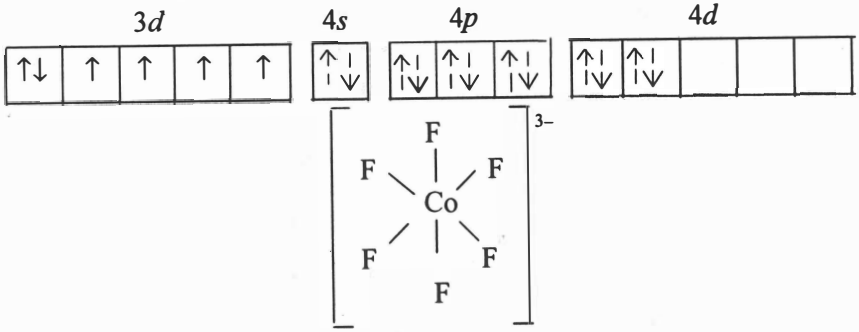
$$Co^{3+} — 3d^6 4s^0 4p 4d^0$$



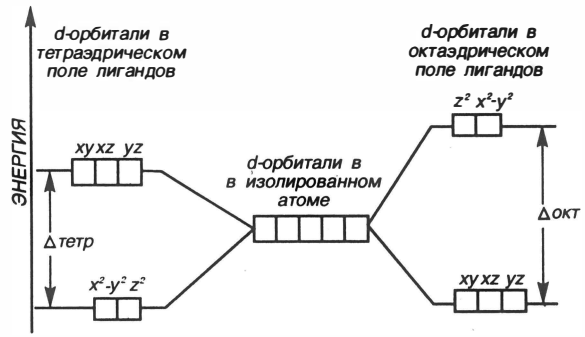
Фторид-ионы имеют неподеленные пары электронов



При взаимодействии F^- и Co^{3+} образуется комплексный ион $[CoF_6]^{3-}$, в котором шесть лигандов F^- образуют шесть ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму



Как видно, при образовании комплекса происходит sp^3d^2-гибридизация и соответственно полученный комплекс имеет октаэдрическую структуру (см. § 2.3).



Р и с . 3.5. Энергия *d*-орбиталей в изолированном атоме и в полях лигандов

Некоторые лиганды или их атомы также могут иметь вакантные орбитали, например PH_3, H_2S. 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.

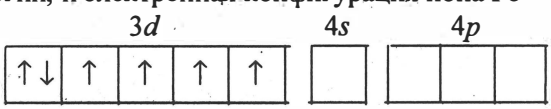
Метод ВС является относительно простым и наглядным и позволяет объяснить структуру и свойства многих комплексов. Однако, он не пригоден для описания систем с многоцентровыми связями, не объясняет оптические и другие свойства комплексов.

Теория кристаллического поля. В теории кристаллического поля предполагается, что между лигандами и комплексообразователями происходит сложное электростатическое взаимодействие. С одной стороны, имеются 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 у комплексообразователя (рис. 3.5). 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, уменьшается, т.е. происходит расщепление *d*-подуровня на величину, обозначаемую через Δ. В тетраэдрическом

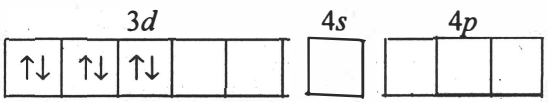
поле лигандов Δ меньше и расположение *d*-орибателей другое (рис. (3.5). По влиянию на величину энергии расщепления Δ у 3*d*-элементов лиганды располагаются в ряд, получивший название спектрохимического

$$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < En < NO_2^- < CN^- < CO$$

Влияние лигандов на комплексообразователь возрастает в ряду слева направо. Лиганды, расположенные справа, наиболее сильно влияют на комплексообразователь (большое значение Δ). Причем с увеличением числа лигандов значение Δ растет. Так, расщепление энергии *d*-орбиталей в октаэдрическом поле лигандов выше, чем в тетраэдрическом поле лигандов. Под действием сильного поля лигандов при образовании комплексов может происходить перераспределение электронов, их переход из 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. Например, 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



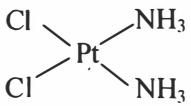
При взаимодействии комплексообразователя и лиганда происходит d^2sp^3-гибридизация и образуется комплекс $[Fe(CN_6)]^{4-}$, который имеет октаэдрическую структуру. В этом комплексе нет неспаренных электронов, поэтому его называют низкоспиновым, и он диамагнитен. В образовании данного комплекса принимают участие орбитали не только внешней, но и предвнешней оболочек. Такие комплексы называют также внутриорбитальными. В комплексе $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ у ионов Fe^{2+} энергия расщепления *d*-подуровня мала и остаются неспаренными 3*d*-электроны. Такой комплекс называют высокоспиновым, и он парамагнитен. Высокоспиновые комплексы, как правило, менее прочные, чем низкоспиновые.

Ион Ni^{2+} образует с ионами CN^- также низкоспиновый прочный комплекс $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Это объясняется расщеплением *d*-подуровня, возникновением вакантной *d*-орбитали за счет спаривания *d*-элект-

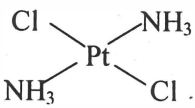
ронов. При этом происходит dsp^2-гибридизация АО и образуется комплекс, имеющий структуру плоского квадрата (см. табл. 2.4). Фактор расщепления также зависит от природы комплексообразования.

Теория кристаллического поля оказалась очень полезной для объяснения окраски, магнитных и других свойств комплексов, но она не может объяснить свойства комплексных соединений, в которых доля ковалентной составляющей связи велика, а также стехиометрию и некоторые свойства комплексов. Она неприменима к комплексам *s*- и *p*-элементов. Сочетание методов ВС и теории кристаллического поля расширяет возможности объяснения свойств комплексов. Более широкие возможности для описания комплексов имеет метод МО (см. гл. 2), но он достаточно сложен.

Структура и изомерия комплексов. Геометрическая структура комплексов определяется прежде всего типом свободных орбиталей у комплексообразователя, числом и влиянием лигандов на комплексообразователь и в конечном счете типом гибридизации орбиталей. В зависимости от вида гибридизации комплексообразователя образуются линейные, треугольные, тетраэдрические, квадратные (плоские), бипирамидальные, октаэдрические и др. структуры (см. табл. 2.4). В комплексных соединениях с разнородными лигандами, например $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, 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. Если одинаковые лиганды расположены рядом, то это *цис*-форма, если напротив – то *транс*-форма



цис-форма (оранжевые кристаллы)



транс-форма (желтые кристаллы)

Некоторые свойства комплексных соединений. Теория кристаллического поля и метод ВС 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 позднее (см. гл. 8).

Магнитные свойства определяются числом неспаренных электронов в комплексных соединениях. Например, в комплексе $[CoF_6]^{3-}$ в образовании связей не участвуют $3d$-электроны, поэтому четыре $3d$-электрона остаются неспаренными. Комплекс $[CoF_6]^{3-}$ — высокоспиновый и парамагнитный. Наоборот, у иона Co^{3+} в комплексе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ под влиянием поля лиганда происходит расщепление подуровней $3d$-орбиталей, спаривание $3d$-электронов, в результате чего не остается неспаренных электронов. Поэтому этот комплекс (гибридизация d^2sp^3) — диамагнитен.

Окраска комплексных соединений зависит от типа лигандов и комплексообразователя. Из-за расщепления энергии d-орбиталей в октаэдрическом поле лигандов появляется возможность перехода электронов с подуровней d_{xy}, d_{zy}, d_{xz} на вакантные подуровни с более высокой энергией d_{z^2}, $d_{z^2-y^2}$ 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).

Таблица 3.2. **Окраска некоторых комплексных соединений кобальта**

Комплексное соединение	Окраска	Комплексное соединение	Окраска
$[Co(H_2O)_6]Cl_2$	Розовая	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Пурпурная
$K_2[CoCl_4]$	Синяя	*транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	Зеленая
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Оранжевая	*цис*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	Фиолетовая

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

Вопросы для самоконтроля

3.10. Укажите, какие орбитали комплексообразователей участвуют в образовании химических связей в комплексах $[Fe(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$? Укажите структуру комплексов.

3.11. Какие орбитали комплексообразователя участвуют в образовании химических связей в комплексах $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ и $[Ag(CN)_2]^-$? Укажите структуру комплексов. Диамагнитны или парамагнитны эти комплексы?

3.12. Комплексный ион $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ имеет три неспаренных электрона, а ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ не имеет неспаренных электронов. Объясните причину такого различия.

3.13. Укажите структуры и магнитные свойства комплексов, приведенных в табл. 3.2. Подразделите эти комплексы на высокоспиновые и низкоспиновые.

Глава четвертая

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ВЕЩЕСТВ В РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

В первых трех главах было рассмотрено строение атомов и молекул, их взаимодействия и характеристики, а также свойства некоторых сложных соединений, получаемых при взаимодействии атомов, ионов и молекул. Однако, люди обычно имеют дело не с молекулами или атомами, а с веществами в газообразном, жидком и твердом состояниях.

В задачу настоящей главы входит выяснение влияний взаимодействий между атомами, ионами и молекулами веществ в различных состояниях на свойства этих веществ.

§4.1. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ. ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

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

Характерные особенности веществ в различных физических состояниях. В газообразном состоянии молекулы находятся друг от друга на значительных расстояниях и соответственно 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 сближены друг с другом, что между ними возникают прочные связи. Практически отсутствует движение частиц относительно друг друга и существует высокая упорядоченность структуры.

Соответственно свойства веществ в разных физических состояниях существенно различаются (табл. 4.1).

Таблица 4.1. **Свойства веществ в различных физических состояниях**

Свойства	Физическое состояние		
	газообразное	жидкое	твердое
Объем	Совпадает с объемом сосуда	Фиксированный	Фиксированный
Зависимость объема от температуры и давления	Высокая	Малая	Малая
Форма	Принимает форму сосуда	Заполняет сосуд полностью или частично	Фиксированная
Сжимаемость	Высокая	Незначительная	Практически отсутствует
Текучесть	Очень высокая	Высокая	При обычных температурах отсутствует
Диффузия	Быстрая	Медленная	Очень медленная
Плотность	Низкая	От умеренной до большой	Большая

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

Системой называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, мысленно или фактически обособленная от окружающей среды. Все, что находится вне системы, называется 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 фаз системы поверхностью раздела. Если в состав системы входят вещества или частицы, способные к химическому взаимодействию, то эти системы являются химическими системами.

Химическая система характеризуется определенными параметрами и существует при определенных условиях. К пара-

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

Температура. В научных исследованиях используется абсолютная шкала температур и шкала температур по Цельсию. Единицей измерения абсолютной шкалы температур служит Кельвин (К). В этой шкале точка 0 К называется абсолютным нулем. Единицей измерения в шкале Цельсия является градус Цельсия, °С. Нуль по Цельсию равен 273,15 К *.

Хотя абсолютный нуль недостижим, но в лабораториях получены температуры, отличающиеся 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-то одной — стандартной температуре. Стандартной считается температура, равная 273 К (0°С).

Давление. В качестве единицы давления раньше служила атмосфера (атм) и высота ртутного столба в миллиметрах (мм рт. ст.), 1 атм=760мм рт. ст. Эти единицы до сих пор используются в повседневной жизни.

Однако, в Международной системе (СИ) единицей измерения давления является Паскаль (Па), или 1 Н/м^2, где Н – сила в один Ньютон, 1 атм=101325 Па=101,325 кПа.

В газовых смесях давления отдельных i-составляющих газа называются парциальными давлениями p_i. Согласно закону Дальтона, *общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений компонентов* p_i :

$$p_{см}=\Sigma p_i \,. \qquad (4.1)$$

* В дальнейшем для упрощения при отсчете температур по шкале Кельвина будем отбрасывать цифры после запятых.

Стандартным давлением газа до недавнего времени считалось 101,325 кПа. В 1984 г. Международный Союз чистой и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендовал считать в качестве стандартного давление, равное 100 кПа (1 бар). Поэтому в дальнейшем будем использовать эту рекомендацию и принимаем за стандартное давление 100 кПа (1 бар).

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, которое ранее было равно 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 $\overline{p}$, равное отношению давления p к стандартному давлению, $p_{ст}$ (при p, выраженном в кПа, $p_{ст}$ = 100 кПа или ранее 101,325 кПа)

$$\overline{p} = \frac{p}{p_{ст}} . \qquad (4.2)$$

Эта величина безразмерная. Если парциальное или общее давление равно стандартному давлению, то относительное парциальное или общее давление равно единице.

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

Молярная концентрация вещества В, c_B – отношение количества вещества (в молях), содержащегося в системе, к объему этой системы. Единица измерения молярной концентрации моль/м^3 (дольная производная СИ – моль/л). Например, $c(NH_3)$=1 моль/л, $c(CO_2)$=0,5 моль/л.

Молярная доля вещества В, x_B – отношение количества вещества данного компонента (в молях), содержащегося в системе, к общему количеству вещества (в молях). Молярная доля может быть выражена в долях единицы (x_B), процентах (%) — сотая доля, промилле (‰) — тысячная часть и в миллионных долях (млн$^{-1}$) или ppm.

Объемная доля вещества В, φ_B – 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 газовых смесях парциальные давления компонента пропорциональны их объемным долям:

$$p_i = K\varphi_i,$$

где K – коэффициент пропорциональности; φ_i – объемная доля i-го компонента.

Массовая доля вещества B, w_B – отношение массы данного компонента, содержащегося в системе, к общей массе этой системы. Массовая доля может быть выражена в долях единицы, процентах, промилле и миллионных долях.

Для оценки экологической вредности вещества используется *предельно допустимая концентрация* (ПДК) вещества. Это допустимая концентрация либо в воздухе рабочей зоны (мг/м^3), либо в воде водоема (мг/л).

Итак, существование веществ в трех физических состояниях объясняется проявлением сил взаимодействия между частицами при их сближении и изменением соотношения между энергией притяжения и кинетической энергией частиц при снижении температуры. При изучении свойств веществ в химии используется системный подход, в котором рассматривается система как совокупность взаимодействующих частиц, характеризуемая определенными параметрами, такими как давление, объем, масса, температура и концентрация. Для сравнения взаимодействия веществ в различных условиях вводится понятие стандартных (нормальных) давлений и температур.

Вопрос для самоконтроля

4.1. 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.

§4.2. ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

В данном параграфе основное внимание будет уделено законам идеальных газов, а также отклонению поведения реальных газов от этих законов.

Законы идеальных газов. К основному газовому закону относится уравнение состояния газа (уравнение Менделеева — Клапейрона):

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

где n – число молей газа; R – молярная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(К · моль), или (л · кПа)/(К · моль) в СИ, или 0,08206 (л · атм)/(К · моль), если давление выражено в атмосферах.

Газ, который подчиняется этому закону, называется идеальным газом.

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

Закон Авогадро позволяет рассчитать плотность газа ρ_0 при стандартных условиях на основании отношения молярной массы M к объему моля:

$$\rho_0 = M/22{,}4. \qquad (4.3)$$

Например, плотность азота при стандартных условиях равна

$$\rho_{o,N_2} = \frac{28 \text{ г/моль}}{22{,}4 \text{ дм}^3/\text{моль}}.$$

На основании уравнения (4.3) можно определить молярную массу газа

$$M = 22{,}4\rho_0. \qquad (4.3а)$$

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

$$M_x = M_y\rho_x/\rho_y.$$

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

$$M = mRT/(pV), \qquad (4.4)$$

где m — масса газа.

Молекулярно-кинетическая теория газов. Для идеального газа разработана модель его поведения, которая позволяет объяснить газовые законы. При ее создании использовались следующие предположения:

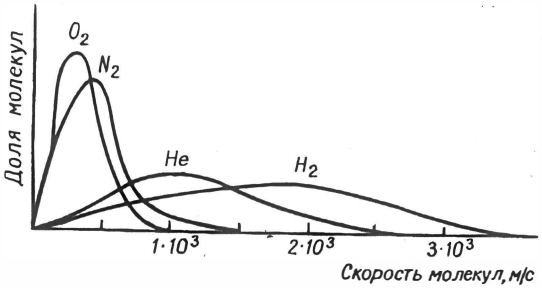
а) газ состоит из большого числа молекул, которые находятся в непрерывном движении;

б) молекулы газа занимают пренебрежительно малую долю объема;

в) молекулы газа не притягиваются друг к другу;

г) время столкновения молекул друг с другом очень мало по сравнению со временем между столкновениями;

д) средняя кинетическая энергия газа пропорциональна абсолютной температуре.



Р и с . 4.1. Распределение молекул по скоростям Максвелла — Больцмана при температуре 298 К

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

$$\bar{u}^2 = 3RT / M \qquad (4.5а)$$

или

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

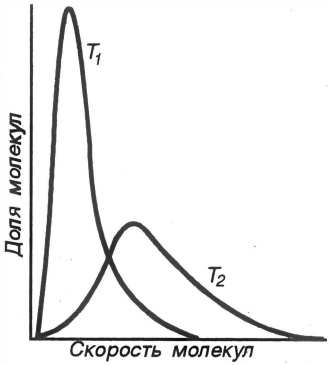
Как видно, при одной и той же температуре среднеквадратичная скорость молекул газа определяется его молярной массой. Например, среднеквадратичная скорость при 273 К у CO_2 $\bar{u}_{CO_2}$ = 410 м/с, а у H_2 – $\bar{u}_{H_2}$ = 1930 м/с. При постоянной температуре среднеквадратичная скорость движения молекул газа также постоянна. Однако, скорости отдельных молекул значительно различаются. Распределение молекул по скоростям называется р а с п р е д е л е н и е м М а к с в е л л а — Б о л ь ц м а н а . 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 д и ф ф у з и и . Согласно закону Грэхэма скорость диффузии молекул газа через пористую перегородку обратно пропорциональна корню квадратному из плотности газа

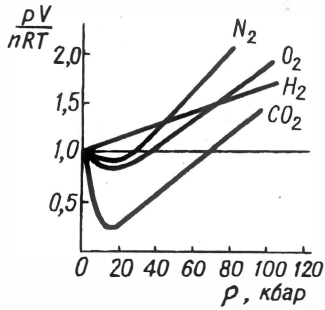
$$v_д \sim \sqrt{1/\rho}.$$

Соответственно соотношение скоростей диффузии двух газов $v_{д1}/v_{д2}$ определяется соотношением плотностей этих газов

$$v_{д1}/v_{д2} = \sqrt{\rho_2/\rho_1}.$$



Р и с. 4.2. Влияние температуры на распределение молекул по скоростям ($T_2 > T_1$)



Р и с. 4.3. Отклонение свойств реальных газов от свойств идеальных газов при температуре 273 К

С учетом уравнения (4.3), получим

$$v_{д1}/v_{д2} = \sqrt{M_2/M_1}\,. \qquad (4.6)$$

Как следует из уравнения (4.6), с помощью диффузии через пористые перегородки можно разделять газы, имеющие разные молярные массы. Такой способ, например, использовался для разделения газообразных $^{238}UF_6$ и $^{235}UF_6$.

Реальные газы. У реальных газов наблюдаются отклонения их параметров от параметров, рассчитываемых по уравнениям газовых законов. Эти отклонения растут с увеличением давления (рис. 4.3) и с понижением температуры. Основной причиной таких отклонений является межмолекулярное взаимодействие (вандерваальсовы силы, см. гл. 3). Кроме того, каждая молекула имеет собственный объем, что не учитывается кинетической теорией газов.

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

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

Постоянные a и b называются постоянными Ван-дер-Ваальса. Поправка, вносимая в давление, учитывает межмолекулярные взаимодействия, а поправка, вносимая в объем – объем молекул (табл. 4.2). Соответственно постоянная b растет с увеличением размера молекул. Сравнение табл. 3.1 и 4.2 показывает, что постоянная a растет с увеличением энергии вандерваальсова взаимодействия молекул.

Таблица 4.2. **Вандерваальсовы постоянные для некоторых газов**

Газ	a, $\frac{л^2 \cdot кПа}{моль^2}$	b, $\frac{л}{моль}$	Газ	a, $\frac{л^2 \cdot кПа}{моль^2}$	b, $\frac{л}{моль}$
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	2066,0	0,1383

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) значения. 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. 4.3 приведен химический состав чистого сухого воздуха около земной поверхности. Кроме указанных в таблице газов есть и другие, например, пары воды и ксенон. Указанные в таблице газы появились в атмосфере в основном в результате естественных процессов, происходящих в атмосфере, гидросфере (в 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. 4.4), причем с каждым годом в возрастающих количествах.

Таблица 4.3. **Химический состав сухого чистого воздуха на уровне моря (p=101,32 кПа)**

Вещество	Молярная доля	Парциальное давление, кПа	Вещество	Молярная 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_2O	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Таблица 4.4. **Основные причины появления и средние концентрации загрязнителей атмосферы**

Загрязнители	Источники загрязнений	Средние концентрации, (ppm)	
		в тропосфере	в больших городах
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 SO_2 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 в гемоглобине (см. гл. 3), снижает его способность переносить кислород по организму и этим нарушает нормальную деятельность человека. Наибольшее количество монооксида углерода человек получает в больших городах, где на транспортных магистралях и в пробках его содержание превышает фоновое 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 1000 раз превышает среднюю концентрацию его 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 последнее время постоянно возрастает содержание диоксида углерода в атмосфере. Так, за последние 30 лет концентрация его возросла примерно на 15 %. Высокая концентрация CO_2 и некоторых других газов в атмосфере вызывает так называемый парниковый эффект, который обусловливает потепление климата на Земле со многими серьезными последствиями для человечества (см. гл. 15).

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

Плазма. При очень высоких температурах (10^4 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, то 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

$$N_2 \rightleftarrows N^+_2 + e \qquad\qquad Ar \rightleftarrows Ar^+ + e$$

В плазменном состоянии находится основная часть веществ Вселенной, включая Солнце и другие звезды. Плазма существует в верхних слоях атмосферы. Плазма может быть получена и искусственно под воздействие 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 молекул и электронов.

Кратко резюмируя данный параграф, можно утверждать, что идеальные газы характеризуются уравнением состояния, а реальные газы – уравнением Ван-дер-Ваальса. К важным закономерностям газов следует отнести закон Дальтона о парциальных давлениях, закон Авогадро, уравнение скоростей молекул и распределение Максвелла — Больцмана.

Задачи для самоконтроля

4.2. Определите молярные массы газов, имеющих плотность при стандартных условиях соответственно 1,43 и 0,179 г/дм^3. Назовите эти газы.

4.3. Определите поправки на давление и объем для CH_4 и CCl_4 при стандартных условиях. Назовите для данных газов и условий точность (%) выполнения уравнения состояния идеального газа.

§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 вандерваальсовы взаимодействия: дисперсионные, диполь-дипольные и индукционные. Эти взаимодействия удерживают молекулы около друг друга и приводят к некоторому их упорядочиванию или объединению частиц. Относительно небольшие группы частиц, объединенных теми или иными силами, получили название *кластеров*. В случае одинаковых частиц кластеры в жидкости называются *ассоциатами*. Так как упорядочение происходит на уровне относительно небольших групп частиц, то говорят о существовании в жидкости ближнего порядка. Степень упорядоченности повышается с увеличением полярности молекул, так как при этом растут вандерваальсовы силы (см. табл. 3.1). Особенно значительно упорядочение при образовании водородных связей между молекулами (см. §3.2). У жидкостей с водородными связями между молекулами (например у воды, фтороводорода, аммиака) проявляются аномальные свойства.

Однако, даже водородные связи и тем более вандерваальсовы силы относительно непрочны, 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 и 4.2). Вследствие непрерывного движения отдельные молекулы, обладающие относительно высокой энергией, могут вырываться из жидкости и переходить в газообразное состояние. Этот процесс называется *испарением* жидкости. Склонность жидкости к испарению называют летучестью. Чем меньше силы межмолекулярного взаимодействия, тем выше летучесть жидкости. Вследствие испарения растет соответственно 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

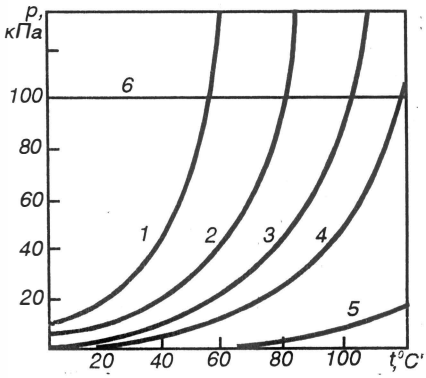
энергии взаимодействия между молекулами при одной и той же температуре давление насыщенных паров уменьшается (рис. 4.4). Особенно заметно снижение давления насыщенных паров у жидкостей, у которых между молекулами возникают водородные связи. Давление насыщенных паров p растет с увеличением абсолютной температуры по экспоненциальному закону

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

где A и B – константы.

При парциальном давлении насыщенных паров жидкости, равных атмосферному давлению, образуются пузырьки газа жидкости и начинается кипение. Температура, при которой достигается это состояние, называется температурой кипения жидкости. Она возрастает с увеличением энергии взаимодействия между молекулами (см. табл. 3.1, рис. 4.4). Температура кипения возрастает с увеличением давления. Поэтому, например, в закрытых сосудах скорость приготовления пищи выше, чем в открытых, а в горах ниже, чем на равнине. Особенности жидкого состояния см. в табл. 4.1.

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



Р и с . 4.4. Давление насыщенных паров некоторых жидкостей: ацетона (*1*), этанола (*2*), воды (*3*), уксусной кислоты (*4*) и этиленгликоля (*5*). Температура кипения при нормальном давлении (*6*)

Силы межмолекулярного взаимодействия молекул, находящихся на поверхности, не уравновешены, так как со стороны газа отсутствуют молекулы данной жидкости. Поэтому результирующая сила взаимодействия поверхностных молекул направлена в глубь жидкости. Под действием этой силы жидкость стремится к сокращению площади поверхности. Так как сфера имеет наименьшую площадь поверхности по сравнению с дру-

гими формами частиц одинакового объема, то капли жидкости имеют сферическую форму. Для образования новой поверхности требуется дополнительная энергия, которая получила название поверхностного натяжения σ, она выражается в джоулях на квадратный метр (Дж/м^2). Поверхностное натяжение возрастает с увеличением сил межмолекулярного взаимодействия. Например, поверхностное натяжение воды, у которой межмолекулярное взаимодействие велико из-за наличия водородных связей, равно 72,8 мДж/м^2 (273 К), в то время как у метанола лишь 22,6 мДж/м^2 (273 К). Поверхностное натяжение уменьшается с увеличением температуры

$$\sigma=\sigma_0 - K_\sigma T,$$

где σ_0 и K_σ – константы.

Жидкие кристаллы. Некоторые вещества в жидком состоянии обладают высокой степенью упорядоченности. Как правило, это вещества, молекулы которых имеют удлиненную форму. Такие вещества получили название жидких кристаллов. В качестве примеров жидкокристаллических веществ можно назвать азосоединения, производные коричной кислоты, азолитинов и стероидов. По степени упорядоченности и свойствам они занимают промежуточное положение между жидким и твердым состоянием. Они 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 воздействием электрических и магнитных полей и механических воздействий. Наличие этих свойств позволило применять жидкие кристаллы для изготовления экранов дисплеев, микрокалькуляторов, циферблатов часов, измерительных приборов в медицине и т.д.

Итак, молекулярно-кинетическая теория с учетом сил взаимодействия между молекулами позволяет объяснить основные свойства жидкости: вязкость, давление насыщенных паров, поверхностное натяжение и др.

Вопросы и задачи для самоконтроля

4.4. Объясните, почему вязкость и поверхностное натяжение у бензола ниже, чем у воды.

4.5. Рассчитайте, во сколько раз увеличится давление насыщенных паров этанола при увеличении температуры от – 50°С до +50°С, если величина B в уравнении (4.8) равна 39,2 кДж/Моль.

4.6. На основании рис. 4.4 определите температуру кипения воды, этанола и ацетона в горах, если давление будет составлять 80 кПа.

§4.4. ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

При охлаждении жидкости происходит дальнейшее снижение кинетической энергии частиц. При некоторой температуре или интервале температур жидкость переходит в твердое состояние, в котором частицы практически утрачивают поступательное движение и сохраняют в основном колебания около своего положения. Некоторые особенности твердого состояния были указаны в табл. 4.1. В отличие от газов, носителями свойств которых являются молекулы, носителем свойств твердого тела является фаза. Твердые вещества могут находиться в аморфном или кристаллическом состояниях.

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 внизу толще, чем в верхней части. 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 соединения.

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, характеризуемые особыми качествами, в том числе высокой устойчивостью против действия химических веществ.

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 тел находится в кристаллическом состоянии, поэтому в дальнейшем в данной главе будет рассмотрено лишь это состояние.

Кристаллическое состояние характеризуется дальним порядком, т.е. трехмерной периодичностью структуры по всему объему твердого тела. Регулярное расположение частиц в твердом теле изображается в виде решетки, в узлах которой находятся те или иные частицы, соединенные воображаемыми линиями.

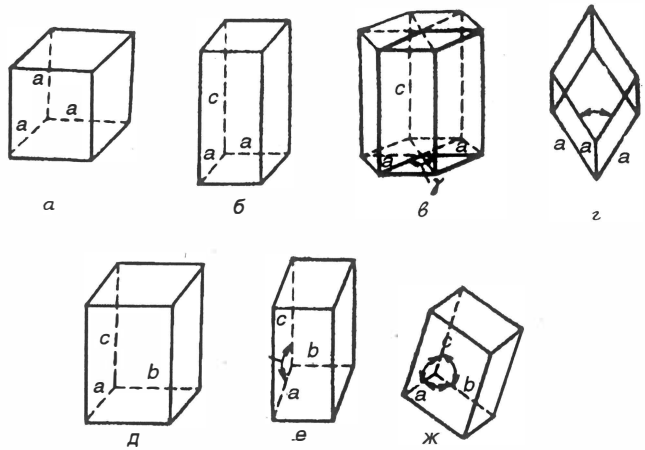
Монокристаллы (одиночные кристаллы) характеризуются анизотропностью, т.е. зависимостью свойств от направления в пространстве. Следует, однако, отметить, что реальные вещества поликристаллические, т.е. состоят из множества кристаллов, ориентированных по разным осям координат, поэтому в поликристаллических 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 характеризуются энергией и постоянной кристаллической решетки, и координационным числом. Координационным числом обычно называется 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 решетки характеризует расстояния между центрами частиц, занимающих узлы в кристалле, в направлении характеристических осей, т.е. осей, которые совпадают с направлениями основных граней.

Энергией кристаллической решетки называют энергию, необходимую для разрушения одного моля кристалла и удаления частиц за пределы их взаимодействия. Если в узлах решетки находятся атомы или молекулы, то энергия решетки называется энергией сублимации. Основной вклад в энергию кристаллической решетки вносит энергия химической связи между частицами в решетке. Единицей измерения энергии решетки, как и энергии химических связей, является кДж/моль.

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. Имеется семь основных ячеек (рис. 4.5), которые различаются как постоянными решетки *a*, *b* и *c*, так и углами между характеристическими осями α, β и γ (табл. 4.3). 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).



Р и с . 4.5. Геометрические фигуры, отвечающие элементарным ячейкам:
а — кубической; *б* — тетраэдрической; *в* — гексагональной; *г* — ромбоэдрической; *д* — орторомбической; *е* – моноклинной; *ж* — триклинной

Т а б л и ц а 4.3. **Постоянные элементарных ячеек и углы между характеристическими осями**

Тип элементарной ячейки	Постоянные решетки	Углы между характеристическими осями
Кубическая	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
Тетрагональная	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
Орторомбическая	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
Моноклинная	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90°$, $\beta\neq 90°$
Триклинная	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$
Гексагональная	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$
Ромбоэдрическая	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$

Тип кристаллической системы определяется природой и размерами частиц, видом химических связей между ними, 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 и з о м о р ф н ы м и . В таких структурах частицы могут замещать друг друга, например Mg^{2+} и Ca^{2+} в Ca_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 или K^+ и Rb^+, а также Al^{3+} и Cr^{3+} в квасцах $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Таблица 4.4. **Типы кристаллов и свойства веществ**

Вид частиц в узлах. Свойства веществ	Тип кристаллов			
	молекулярные	атомно-ковалентные	ионные	металлические
Частицы	Молекулы	Атомы	Ионы	Ионы
Тип связей между частицами	Вандерваальсовы силы, водородные	Ковалентные	Ионные	Металлические
Энергия связей	Невысокая	Высокая	Высокая	От средней до высокой
Температура плавления	Низкая	Высокая	Высокая	От низкой до высокой
Механические свойства	Мягкие	Очень твердые	Твердые и хрупкие	От мягких до очень твердых
Электрическая проводимость	Диэлектрики	От диэлетриков до полупроводников	Диэлектрики	Электронная
Примеры веществ	Ar, O_2, N_2, CO_2, H_2O	C, Ge, Si, SiO_2, SiC	KCl, CaF_2, Na_2CO_3	Li, Ca, Zn, Ni

При замещении даже части ионов могут изменяться свойства вещества. Например, при замещении части 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).

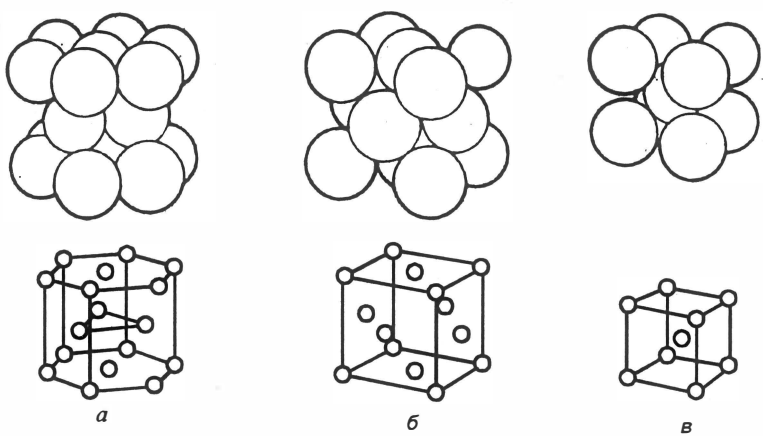


Рис. 4.6. Трехмерное изображение упаковок шаров:
а — гексагональная; *б* — кубическая гранецентрированная;
в — кубическая объемно центрированная

Многие соединения могут существовать также в двух или более кристаллических структурах. Такое явление называется полиморфизмом. В качестве примера полиморфизма можно указать существование SiO_2 в виде гексагонального кварца, ромбического тридимита и кубического кристобалита. Полиморфные модификации существуют и у большинства простых веществ, в этом случае они называются 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.Смолли, США).

По природе частиц в узлах кристаллической решетки и химических связей между ними можно все кристаллы подразделить на молекулярные, атомно-ковалентные, ионные и металлические (табл. 4.4). Кроме того, существуют кристаллы со смешанными химическими связями.

Молекулярные кристаллы. В узлах решеток находятся молекулы, между которыми действуют вандерваальсовы силы, имеющие невысокую энергию (см. гл. 3). Это и определяет свойства молекулярных кристаллов (табл. 4.4 и 4.5). 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 (табл. 4.5). Значительное упрочнение кристаллов обусловливают водородные связи, например кристаллов льда (табл. 4.5). 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).

Таблица 4.5. **Характеристики некоторых веществ**

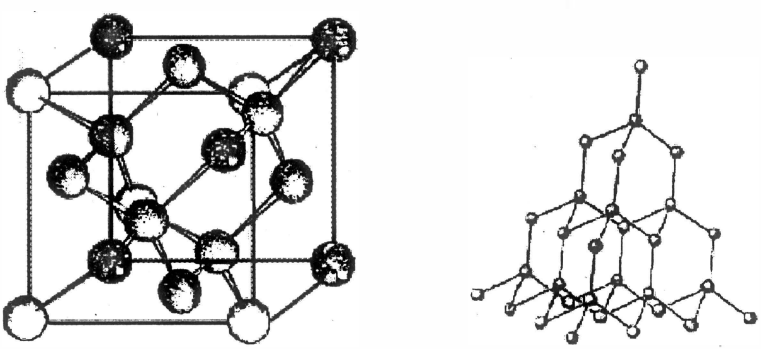
Вещество	Вид кристалла	Энергия кристаллической решетки, кДж/Моль	Температура плавления, °С	Электрическая проводимость при 298 К, См · м$^{-1}$
CH_4	Молекулярный	10,0	-182	–
HCl	Молекулярный	21,3	-112	–
H_2O	Молекулярный	50,2	0	–
C (алмаз)	Атомно-ковалентный	715	3500	$1 \cdot 10^{-13}$

Продолжение табл. 4.5

Ge	Атомно-ковалентный	369	938	1-2
NaCl	Ионный	775	801	$1 \cdot 10^{-15}$
Na	Металлический	108,3	98	$2{,}4 \cdot 10^{7}$
Al	Металлический	310	660	$3{,}8 \cdot 10^{7}$
Zn	Металлический	131	420	$1{,}7 \cdot 10^{7}$
Mo	Металлический	651	2620	$1{,}3 \cdot 10^{7}$

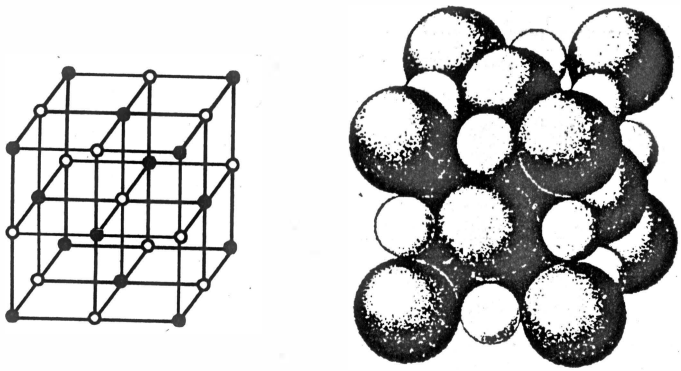
Атомно-ковалентные кристаллы. В узлах кристаллов располагаются атомы, образующие друг с другом прочные ковалентные связи. Это обусловливает высокую энергию решетки и соответственно физические свойства веществ (табл. 4.4 и 4.5). Из-за направленности ковалентных связей координационные числа и плотность упаковки в атомно-ковалентных кристаллах обычно невелики. Так, в кристалле алмаза углерод имеет sp^3-гибридизацию и соответственно координационное число 4 (рис. 4.7).

Ионные кристаллы. Структурными единицами кристаллов этого типа являются положительно и отрицательно заряженные ионы, между которыми происходит электростатическое взаимодействие, характеризуемое достаточно высокой энергией. Этим объясняются свойства веществ с ионными кристаллами (табл. 4.4 и 4.5). Из-за ненаправленности и ненасыщенности связей и сферической формы частиц координационные числа у ионов могут быть высокими, как например в решетках NaCl (рис. 4.8) и KCl. У соединений со сложными ионами , форма кристаллической решетки искажается.



а *б*

Р и с . 4.7. Структура алмаза:
а – решетка; *б* – схема направлений химических связей



Р и с . 4.8. Кристаллическая структура хлорида натрия и упаковка сферических ионов:

большие шары — Cl^-; шары меньших размеров — Na^+

Металлические кристаллы и связь. Большинство элементов периодической таблицы Д.И.Менделеева относятся к металлам, которые характеризуются рядом особых свойств: высокими электрической проводимостью (10^6-10^8 См·м$^{-1}$) (табл. 4.5), теплопроводностью (от долей единиц до 4,2 Вт/(К · см)), ковкостью и пластичностью, металлическим блеском и высокой отражательной способностью по отношению к свету. Эти специфические свойства металлов можно объяснить особым типом химической связи, получившей название металлической.

У большинства металлов на внешней электронной оболочке имеется значительное число вакантных орбиталей и малое число электронов. Поэтому энергетически более выгодно, чтобы электроны не были локализованы, а принадлежали всему металлу. 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 у металлов не локализованы. Между положительно заряженными 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 твердостью. Наличие электронов, которые могут свободно перемещаться

по объему кристалла, обеспечивает высокие 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. Из-за ненаправленности связей, сферической формы и одинакового размера ионов металлы кристаллизируются, как правило, в плотноупакованных гексагональных или кубических гранецентрированных структурах (см. рис. 4.6).

Кристаллы со смешанными связями. Тот или иной вид химической связи или взаимодействия в чистом виде в кристаллах встречается редко. Обычно между частицами существуют сложные взаимодействия, которые можно описать наложением двух или более видов связей друг на друга.

В некоторых молекулярных кристаллах (например H_2O, H_2O_2, HF) наряду с вандерваальсовыми 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, которая возрастает с увеличением разности электроотрицательностей частиц в кристаллах.

У *d*- и *f*-металлов наряду с нелокализованной металлической связью могут действовать также локализованные ковалентные связи между соседними атомами, имеющими неспаренные *d*- и *f*-электроны. В этих случаях возрастает энергия кристаллов, температура плавления и прочность металлов (см. табл. 4.5).

В атомных кристаллах наряду с ковалентной связью могут существовать вандерваальсовы силы, например у одной из аллотропных модификаций углерода – графита. При образовании кристаллов графита у углерода происходит sp^2-гибридизация (см. гл. 2) с образованием двумерных (плоских) структур, у которых валентные углы связей равны 120° (рис. 4.9). Длина связи С–С в плоскости равна 0,142 нм. Четвертый валентный электрон (*p*-электрон) каждого атома вступает в π-связь между соседними атомами. Эти π-электроны очень подвижны и обеспечивают электронную проводимость. Между плоскими слоями графита возникает слабое вандерваальсово взаимодействие, длина связи составляет 0,35 нм (рис. 4.9).

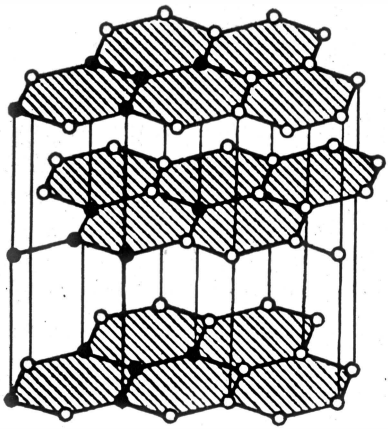


Рис. 4.9. Структура графита

Прочные ковалентные связи (716 кДж/моль) обеспечивают графиту высокую температуру плавления и химическую стойкость, наличие подвижных электронов π-связи – электрическую проводимость и теплопроводность. Так, электронная проводимость монокристалла в направлении, параллельном плоскости sp^2-гибридизации, составляет $2{,}6 \cdot 10^6$ См · м$^{-1}$. Из-за слабых вандерваальсовых 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 между плоскостями и низкой энергии связи между плоскостями графита могут внедряться атомы других элементов, например фтор или щелочные металлы, ионы или молекулы, например ICl, $FeCl_3$. В результате получаются соединения графита, например C_6Li, C_8K, CF_x, C_xICl_y.

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

$$C + xF = CF_x$$

Интеркалирование характерно не только для графита, но и для многих других простых веществ и соединений, например 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, а иногда и ее превосходит. Интеркаляты уже находят применение для изготовления проводов, соединения графита со фтором и литием используются 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 полости кристаллического каркаса, состоящего из частиц другого вида («хозяев»). Кроме слоистых соединений (интеркалятов), к клатратам относятся 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, Ar, Xe, H_2S, CH_4, Br_2 или др.). Например, известны клатраты примерного состава $CH_4 \cdot 6H_2O$, в которых на 46 молекул воды имеется 8 полостей, занятых молекулами метана.

По теории Л.Полинга образование газовых гидратов в жидкости мозга является причиной анестезии, например ксеноном. Клатраты существуют в природе. Например, 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 заметно превышают запасы топлива на Земле во всех других видах. Клатраты используются для разделения газов, особенно благородных, опреснения морской воды. При подаче пропана под давлением образуются твердые газовые клатраты, после их отделения и нагревания получают чистую воду и пропан, который снова используется в процессе. Процесс опреснения можно выразить с помощью следующих уравнений:

$$\text{Морская вода} + n(C_3H_8) \xrightarrow[(1-24)\,^oC]{(1-7)\text{МПа},} (C_3H_8 \cdot 6H_2O)_n + \text{Рассол}$$

$$(C_3H_8 \cdot 6H_2O)_n \xrightarrow[7{,}2\,^oC]{0{,}5\text{МПа},} n(C_3H_8) + 6nH_2O$$

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 состояниях. Носителем свойств твердых тел является фаза. Существует 14 типов кристаллических решеток. Свойства кристаллических систем прежде всего определяются типом химических связей и взаимодействием частиц. В большинстве случаев в кристаллах существует несколько видов связи между частицами. Имеются сложные кристаллические вещества, например, соединения включения (клатраты), в том числе интеркаляты, которые находят все более широкое применение.

Вопросы для самоконтроля

4.7. Какова природа сил взаимодействия между частицами в кристаллах Xe, HBr, CH_3COOH, Na и NaCl? Расположите их по порядку возрастания энергии кристаллических решеток.

4.8. Как вы можете объяснить большую разницу в температурах плавления Na, Zn и Mo?

4.9. Объясните, почему алмаз имеет исключительно высокую твердость, а другая аллотропная разновидность углерода – графит – достаточно мягкое вещество.

4.10. Объясните, почему координационное число кристаллической решетки кремния равно четырем, а его соседа в таблице Д.И. Менделеева Ti – двенадцати?

§ 4.5. ПОНЯТИЕ О ЗОННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛОВ

Химическую связь и свойства кристаллических тел можно объяснить с использованием метода молекулярных орбиталей (МО) (см. гл. 2). Согласно этому методу при образовании химической связи образуются молекулярные орбитали, охватывающие всю молекулу, причем происходит расщепление энергетических состояний на связывающие МО с низкой энергией и разрыхляющие МО с более высокой энергией. При взаимодействии большего числа электронов атомов образуется соответственно и большее число МО и уменьшается разность энергий между ними (рис. 4.10). При образовании кристаллов в химические связи вступает огромное число частиц N и соответственно образуется огромное число МО, охватывающих весь кристалл, разность между энергетическими уровнями МО чрезвычайно мала. В результате образуются энергетические зоны, состоящие из огромного числа подуровней (рис. 4.10). Разность между верхней и нижней энергиями зоны называется шириной зоны. Например, если ширина зоны составляет 1 эВ (96,46 кДж), а в кристалле содержится 1 моль частиц, то разница между энергиями будет иметь порядок 10^{-21} кДж. В соответствии с принципом минимальной энергии заполнение зон электронами происходит в порядке возрастания энергии, а согласно принципу Паули, на каждой МО 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, а в d-зоне – не более $10\ N$ электронов.

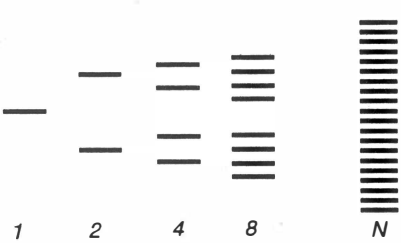
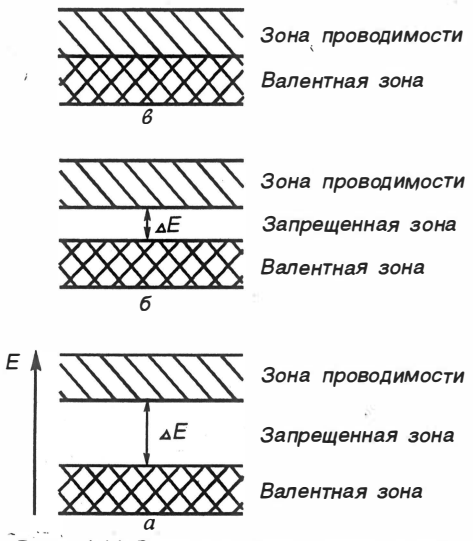


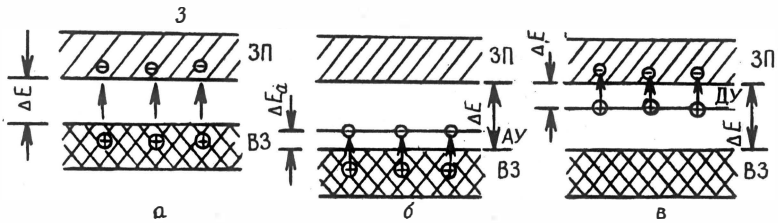
Рис. 4.10. Изменение энергий молекулярных орбиталей при увеличении числа реагирующих атомов

Зона, полностью заполненная электронами, называется валентной. Зона, свободная от электронов и находящаяся по энергии выше валентной зоны, называется зоной проводимости. Валентная зона и зона проводимости могут либо перекрываться, либо не перекрываться друг с другом. Если эти зоны не перекрываются друг с другом, то между ними существует запрещенная зона с шириной ΔE (рис. 4.11). Ширину запрещенной зоны определяет тип кристалла: металла, полупроводника или диэлектрика. Теория, с помощью которой объясняют свойства кристаллов, получила название зонной теории.



Р и с . 4.11. Зонная структура диэлектриков (*а*), полупроводников (*б*) и металлов (*в*)

Металлы. У металлов валентные зоны и зоны проводимости перекрываются (см. рис. 4.11). Так, у *s*- и *p*-металлов перекрываются внешние *s*- и *p*-орбитали. Так как число электронов на этих орбиталях меньше удвоенного числа МО, то имеется большое число незанятых МО в зоне проводимости. Энергии МО в зоне проводимости относительно мало отличаются друг от друга, поэтому электроны при очень незначительных возбуждениях легко переходят с одной МО на следующую МО, что и обеспечивает электрическую проводимость и теплопроводность. При повышении температуры все большее число электронов переходит на вакантные МО в зоне проводимости, что приводит к уменьшению числа вакантных МО и соответственно к снижению электрической проводимости. У *d*-элементов происходит перекрывание *ns*-, *np*- и $(n-1)d$-зон. Однако *d*-зона относительно неширокая, поэтому можно считать, что часть *d*-электронов в металлах локализованы, т.е. образуются ковалентные связи между соседними атомами и обусловливают повышение температуры плавления и механической прочности *d*-элементов и особенно элементов в середине и в конце периодов (IV-VIII групп).



Р и с . 4.12. Схема проводимости полупроводников:
а — собственной; *б* — примесной акцепторной (*р*-типа); *в* — донорной (*n*-типа); ЗП – зона проводимости; ВЗ – валентная зона; АУ – акцепторный уровень; ДУ – донорный уровень

Диэлектрики. У диэлектриков (изоляторов) валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной зоной (см. рис. 4.11, *а*), ширина которой превышает 4 эВ. Для возбуждения электронов, т.е. их перехода из валентной зоны в зону проводимости, требуется очень 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 у NaI близка к 6 эВ, то у NaCl — к 8 эВ. К диэлектрикам относятся некоторые вещества с ковалентными кристаллами, например алмаз (ΔE =5,1 эВ) и кварц (ΔE = 5,2 эВ).

Полупроводники. При ширине запрещенной зоны ниже 4 эВ 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, а дырок – в противоположном направлениях. Собственную проводимость имеют, например кремний и германий.

Проводимость полупроводников может появиться и в результате введения некоторых примесей в кристаллы с запрещенной зоной. Если в кремний ввести какой-либо элемент пятой группы, например сурьму, у которой имеется пять валентных электронов, то четыре электрона образуют пары с четырьмя электронами кремния, и один из электронов сурьмы остается свободным и при возбуждении пере-

ходит в зону проводимости (рис. 4.12, *в*), сообщая кристаллу электронную проводимость. Примесь сурьмы в этом случае называют 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 на связь 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 элементные диэлектрики, например водород, могут превращаться в металлы.

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

Вопросы для самоконтроля

4.11. Если ширина запрещенной зоны в полупроводнике составляет 0,5 эВ, то какую минимальную энергию необходимо подвести, чтобы в зону проводимости перешло 0,1 моль электронов?

4.12. Какие примеси, кроме рассмотренных в этом параграфе, нужно добавить к кремнию, чтобы превратить его в: а) *n*-полупроводник; б) *p*-полупроводник?

§4.6. РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ. СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Реальные твердые тела не представляют собой идеального монокристалла, простирающегося по всему объему вещества, а состоят из отдельных монокристаллов, называемых кристаллитами, сросшихся друг с другом и имеющих межкристаллитную границу раздела. Отдельные кристаллиты в свою очередь имеют несовершенства, называемые дефектами.

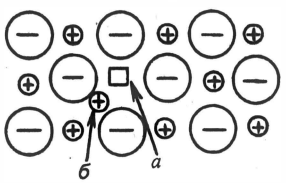


Рис. 4.13. Точечный дефект в ионном кристалле в узле решетки (*а*) при переходе иона в междоузлие (*б*)

Дефекты в кристаллах. Различают точечные, линейные и плоские дефекты. Точечные дефекты – это либо отсутствие иона или атома в узлах решетки (вакансии) (рис. 4.13, *а*), либо ионы или атомы, находящиеся

между узлами решетки (рис. 4.13, *б*). Линейные дефекты, или дислокации, – это нарушения идеального расположения групп частиц, которые можно расположить вдоль воображаемой прямой или кривой, например винтовой, линии. Плоские дефекты – это смещение 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 нестехиометрия кристаллов.

Как уже указывалось, частицы в кристалле находятся на расстояниях, при которых энергия системы минимальна. Сами частицы в узлах решетки колеблются 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 междоузлие 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 имеют ионную проводимость. Такие твердые вещества, обладающие ионной проводимостью, называются твердыми электролитами. В кристаллах ZrO_2, содержащего небольшое количество (молярная доля 8–15%) оксидов щелочно-земельных металлов, например CaO, или редкоземельных металлов, например Y_2O_3, имеются ионные вакансии в связи с меньшим количеством кислорода на один атом у Y или Ca в этих оксидах. 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 у этих оксидов наступает при 900–1000° С. Однако, 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 полу-

чили название суперионных проводников, или суперионников. Примерами могут служить $Cu_4RbCl_3I_2$, $Na_2O{\cdot}11Al_2O_3$, 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 от $Fe_{0,8}S$ до $FeS_{1,1}$, при этом тип кристаллической решетки остается тем же самым. Такие соединения называются нестехиометрическими или соединениями переменного состава. Обычно образование нестехиометрических соединений вызывает изменение степени окисления атомов. Например, при образовании оксида FeO_{1+x}, часть 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 желтого до сине-зеленого через красный и фиолетовый цвет, когда 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.

В настоящее время нестехиометрические соединения являются предметом многих исследований, в значительной мере обусловленных тем, что некоторые из них обладают высокотемпературной сверхпроводимостью. У сверхпроводников при температуре, близкой к абсолютному нулю, ($T_к$) электрическое сопротивление падает практически до нуля. Температура $T_к$ традиционных сверхпроводников, например Nb_3Ge, Nb_3AlGe, не превышала 23 К.

В 1986 году Дж. Беднорц и К. Мюллер открыли, что у соединения $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$ (где δ — нестехиометричность соединения), температура $T_к$ значительно выше (30–35 К). Соединения с относительно высокими значениями критических температур $T_к$ стали называться высокотемпературными сверхпроводниками. Критическая температура некоторых из них не только приближается к температуре жидкого азота (77 К), например, у $La_2LuBa_3Cu_6O_{14+\delta}$ $T_к = 50$ — 65 К, но и превышает ее, например, у $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ $T_к$ = 90 К, у $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ и $T_к$ = 125 и $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$ $T_к$ = 135 К.

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

Вопросы для самоконтроля

4.13. Возникнут ли вакансии в кристалле, если часть оксида гафния HfO_2 заменить оксидом магния MgO? Если возникнут, то по каким ионам?

4.14. Если синтезировано соединение $Ba_{1+\delta}O$, то занимают ли избыточные ионы Ba^{2+} узлы кристаллической решетки кислорода или часть узлов кислорода вакантна?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАЗДЕЛУ

Периодический закон Д. И. Менделеева и квантово-механическая теория — теоретические основы строения вещества

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

Зная квантовые числа, понятия «атомная орбиталь», принципы минимума энергии и запрета Паули, правила Гунда и Клечковского и, основываясь на понимании периодического закона Д.И. Менделеева, можно представить электронную конфигурацию любого атома и предсказать свойства элементов.

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

На основе представлений о вандерваальсовых силах и водородной связи можно выяснить 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 совместно с элементами теории поля лигандов объясняют взаимодействия между комплексообразователями и лигандами в комплексных соединениях и свойства этих соединений.

Характер химических связей и свойства веществ в твердом состоянии можно понять, используя теории электростатического взаимодействия (ионные кристаллы), ковалентной химической связи (атомные кристаллы) и свободных электронов (металлические кристаллы). Метод молекулярных орбиталей в виде зонной теории по-

зволяет объяснить электрические и теплофизические свойства кристаллических тел.

Как следует из этого краткого изложения, периодический закон и квантово-механическая теория позволяют объяснить строение и свойства многих веществ, причем для относительно простых веществ можно получить количественные результаты. Для сложных веществ дается качественное объяснение .

В настоящее время происходит усложнение теории, в частности, более широкое распространение метода молекулярных орбиталей, возможности которого расширяются при использовании компьютерной техники. Дальнейшее развитие квантово-механической теории позволяет повысить ее предсказательные способности.

Основные закономерности и понятия

После изучения данного раздела, студентам следует знать:

1. Квантовые числа и атомные орбитали.
2. Принцип Паули, правила Гунда и Клечковского.
3. Периодическую систему Д. И. Менделеева.
4. Энергию ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.
5. Понятия о размерах атомов и ионов.
6. Виды и характеристики химической связи.
7. Ковалентную связь и ее природу.
8. Метод валентных связей. Валентность по обменному и донорно-акцепторному механизму.
9. Гибридизацию атомных орбиталей.
10. Структуру и полярность молекул. Электрический момент диполя.
11. Метод молекулярных орбиталей. Связывающие и разрыхляющие орбитали. Порядок связи.
12. Вандерваальсовы силы.
13. Водородные связи.
14. Донорно-акцепторное взаимодействие молекул.
15. Координационную теорию Вернера.
16. Комплекс, лиганды, комплексообразователи, координационное число и заряд комплекса.
17. Уравнение состояния идеального и реального газа .
18. Молекулярно-кинетическую теорию газов и жидкостей.
19. Аморфное и кристаллическое состояние твердых тел.
20. Химические связи в твердых телах: ковалентные, ионные и металлические.
21. Кристаллы со смешанными связями, клатраты (соединения включения, интеркаляты).
22. Элементы зонной теории кристаллов. Валентная зона, запрещенная зона и зона проводимости.
23. Дефекты в реальных кристаллах. Твердые электролиты. Нестехиометрические соединения.

Основные навыки

Студенты должны уметь:

1. Составить электронную конфигурацию любого атома и определить квантовые числа электронов.

2. По электронным конфигурациям определить элемент, его место в таблице Д.И. Менделеева и его свойства.

3. Определить валентность элементов в основном и возбужденном состояниях по обменному и донорно-акцепторному механизмам.

4. Определить полярна или неполярна химическая связь и степень ее полярности. Привести примеры полярных и неполярных связей.

5. Объяснить структуру молекул с *sp*-, sp^2-, и sp^3- гибридизацией атомных орбиталей.

6. Определить полярна или неполярна молекула.

7. Показать энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей. Определить порядок связи в молекуле.

8. Указать примеры веществ, у которых между молекулами возникают: а) вандервальсовы силы, б) водородные связи.

9. Определить заряд и координационное число комплексов.

10. Определить вакантные орбитали комплексообразователей и неподеленные электронные пары, ответственные за образование ковалентных связей в комплексах.

11. Показать пространственную структуру комплексов.

12. Показать качественно кривую распределения Максвелла — Больцмана.

13. Определить стандартные (нормальные) условия.

14. Определить объем газа при известных массе и условиях.

15. Объяснить причину различия температур кипения, вязкости и поверхностного натяжения у разных жидкостей.

16. Привести примеры кристаллов с различными видами химической связи.

17. Объяснить свойства тех или иных кристаллических веществ на основании знания характера химических связей.

18. Объяснить электронные свойства кристаллических веществ на базе основ зонной теории.

19. Показать влияние дефектов на свойства твердых тел.

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 раздела.

Глава пятая

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Глава представляет собой введение в химическую термодинамику, которая изучает энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы, направление и пределы их самопроизвольного протекания. В главе 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 (p, T, c и др.), которые были рассмотрены в §4.1. При изменении параметров меняется и состояние системы. В термодинамике свойства системы рассматриваются при ее равновесном состоянии. Термо-

динамическое состояние системы называют равновесным в том случае, когда его термодинамические параметры одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно (без затраты работы) во времени. Термодинамика изучает переходы системы из одного состояния в другое. Но 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 некоторые параметры остаются без изменения. Если процессы перехода системы происходят при постоянстве каких-то параметров системы, то они называются:

а) изобарическими (p = const);

б) изохорическими (V = const);

в) изотермическими (T = const);

г) изобарно-изотермическими (p = const, T = 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 и скорости химических реакций. Основополагающий вклад в ее развитие внес И. Пригожин (Бельгия). Рассмотрение этого направления термодинамики выходит за пределы нашего учебника.

Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния системы, называемых характеристическими функциями: внутренней энергии U, энтальпии H, энтропии S, энергии Гиббса G и энергии Гельмгольца F. К особенностям характеристических функций относится 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 зависимость их величин от количества или массы вещества, поэтому принято относить их к одному молю вещества.

Итак, состояние и свойства системы можно характеризовать термодинамическими параметрами и характеристическими функциями.

Внутренняя энергия, теплота и работа. При проведении химической реакции изменяется внутренняя энергия системы U. Внутренняя энергия 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. Однако, можно определить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое:

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

где U_2 и U_1 — внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Значение ΔU положительно ($\Delta U > 0$), если внутренняя энергия системы возрастает.

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

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.

Теплота и работа измеряются в джоулях (Дж), килоджоулях (кДж) и мегаджоулях (МДж) и т.д. Положительной ($W > 0$) считается работа, совершаемая системой против действия внешних сил, и теплота ($Q > 0$), подводимая 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:

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

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

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

Итак, любая система характеризуется внутренней энергией, мерами 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 = const) и другие виды работ W', кроме работы расширения:

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

где p — внешнее давление; ΔV — изменение объема ($\Delta V = V_2 - V_1$); V_2 — объем продуктов реакции; V_1 — объем исходных веществ. Соответственно уравнение (5.1) при постоянном давлении запишется в виде:

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

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) запишется:

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

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

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

Характеристическая функция

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

называется энтальпией системы. Это одна из термодинамических функций, характеризующих систему, находящуюся при постоянном давлении. Подставив уравнение (5.4) в (5.3), получим:

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

Как видно из уравнения (5.5), в случае изобарического процесса (p = const), теплота, подведенная к системе, равна изменению энталь-

пии системы. Как и другие характеристические функции, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH), обычно относят к 1 моль и выражают в кДж/ моль.

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

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, называется тепловым эффектом химической реакции.* Как было ранее показано [см. уравнение (5.5)], при постоянном давлении (изобарических условиях) тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы ΔH. Он называется также энтальпией реакции.

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

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

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

Поскольку в большинстве случаев химические реакции протекают при постоянном давлении, то в дальнейшем, кроме особо оговоренных исключений, будут рассмотрены изобарические условия. Тепловой эффект реакции будем называть также энтальпией реакции и обозначать ΔH. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (табл. 5.1), то тепловой эффект реакции называется стандартной энтальпией реакции и обозначается ΔH°.

Таблица 5.1. **Условия стандартного состояния веществ**

Состояние вещества	Стандартное состояние вещества
Простое твердое вещество	Кристаллическое твердое вещество
Простое жидкое вещество	Чистая жидкость
Газообразное	Парциальное давление 100 кПа (1 бар) или относительное давление * 1
Растворенное	Концентрация** 1 моль/л

* Под относительным давлением $\bar{p}$ будем понимать отношение давления, выраженное в килопаскалях (кПа) к 100 кПа, т.е. $\bar{p} = p/100 = 0{,}01p$.

** Для идеального раствора, а для реального раствора – активность 1 моль/л (см. гл. 8).

Следует отметить, что стандартное состояние веществ не зависит от температуры. Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется экзотермической. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называется эндотермической.

Тепловой эффект реакции зависит (хотя и относительно мало) от температуры; поэтому в индексе обычно указывается температура ΔH_T или ΔH^0_T, например ΔH_{298} или ΔH^0_{298}.

Для большинства реакций изменение теплового эффекта в пределах температур, имеющих практическое значение, относительно невелико. Например, тепловой эффект реакции окисления графита: ($C + CO_2 = 2\,CO$) при увеличении температуры с 500 до 1500 К изменяется на 5%, а реакции окисления азота ($^1/_2N_2 + {}^1/_2\,O_2 = NO$ (г)) при повышении температуры с 298 до 4000 К — лишь на 2 кДж/моль (2,2 %). Поэтому в дальнейшем ΔH_{298} в расчетах значения ΔH будем считать постоянными, равными ΔH_{298}. При проведении более точных расчетов учитывается влияние температуры на энтальпию реакции. На тепловой эффект также влияет давление. Однако, в пределах давлений, используемых в практике, эффект давления для большинства реакций относительно невелик. Например, при увеличении давления с 10^5 до $5 \cdot 10^7$ Па тепловой эффект реакции синтеза аммиака:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3\ (г)$$

изменяется на 5%. Поэтому в дальнейшем в расчетах влияние давления на энтальпию реакции не будет учитываться, а будут использоваться стандартные значения энтальпий реакций (ΔH^0).

Итак, тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении равен изменению энтальпии системы, которую будем называть энтальпией химической реакции. Стандартная энтальпия и энтальпия химической реакции относительно мало отличаются друг от друга. Реакция называется 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, называются термохимическими. Тепловой эффект записывается либо непосредственно в уравнении реакции, например:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 - 285{,}8\ \text{кДж} = H_2O\ (\text{ж})$$

либо после этого уравнения:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O\ (\text{ж}), \qquad \Delta H^0_{298} = -285{,}8\ \text{кДж}.$$

В настоящее время последняя форма записи употребляется чаще, поэтому в дальнейшем в учебнике будем использовать лишь ее, т.е. записывать энтальпию реакции рядом с уравнением процесса.

Термохимические уравнения иногда имеют дробные коэффициенты:

$$2Al + {}^3/_2O_2 = Al_2O_3, \qquad \Delta H^0_{298} = -1675{,}8\ \text{кДж}.$$

$${}^1/_2H_2 + {}^1/_2N_2 + {}^3/_2O_2 = HNO_3, \qquad \Delta H^0_{298} = -173{,}8\ \text{кДж}.$$

В некоторых случаях тепловой эффект относят к 1 моль какого-либо вещества, например: $\Delta H^0_{298} = -1675{,}8$ кДж/моль Al_2O_3 .

В термохимических уравнениях записываются 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 298 К, то их обычно не указывают. С термохимическими уравнениями можно оперировать как и с алгебраическими уравнениями.

Итак, в термохимии уравнения химических реакций включают в себя тепловой эффект этой реакции, который обычно записывают рядом с уравнением.

Энтальпия (теплота) образования. *Тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, называют энтальпией (теплотой) образования.* Энтальпию образования вещества В обозначают $\Delta_{обр}H_B$ или Δ_fH_B.

Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, принимают равной нулю. Нулевое значение энтальпии образования имеет фаза или модификация вещества, наиболее устойчивая при 298 К и давлении 100 кПа, например, газообразный кислород, жидкий бром, белый фосфор, белое олово, ромбическая сера. Тепловые эффекты реакций образования веществ в стандартном состоянии (см.табл. 5.1) называют стандартными энтальпиями образования $\Delta_{обр}H^0_B$ или $\Delta_fH^0_B$. Эти величины определены с той или иной степенью точности для нескольких

тысяч веществ и сведены в справочники. В приложении 2 приведены значения энтальпий образования некоторых веществ, необходимых для последующих расчетов и упражнений.

Вопросы и задачи для самоконтроля

5.1. Как называются функции состояния системы и от чего 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. Какое различие между изменением внутренней энергии и энтальпии процесса? Какие параметры отражают это различие?

5.6. При длительном хранении некоторых веществ (например угля) в пылевидном состоянии происходит их самовозгорание. Является ли процесс самовозгорания эндотермическим или экзотермическим?

5.7. При растворении NH_4NO_3 в воде температура системы понизилась на несколько градусов. Является ли этот процесс эндотермическим или экзотермическим?

5.8. При окислении одного моля SO_2 до SO_3 выделяется 98 кДж теплоты. Запишите термохимическое уравнение этой реакции.

5.9. Какая из модификаций углерода: алмаз или графит более устойчива при обычных условиях? Для ответа используйте данные приложения 2.

§.5.2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Закон Гесса. В 1841 году 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. Однако рамки его действия ограничены изобарно-изотермическими и изохорно-изотермическими процессами.

Проиллюстрируем закон Гесса на примере реакции сгорания метана:

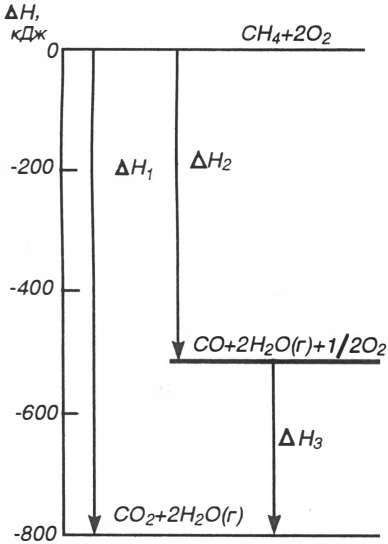
$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O\ (г), \qquad \Delta H^0_1 = -802{,}34\ кДж.$$

Эту же реакцию можно провести через стадию образования CO:

$$CH_4 + {}^3/_2O_2 = CO + 2H_2O\ (г), \qquad \Delta H^0_2 = -519{,}33\ кДж,$$

$$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2, \qquad \Delta H^0_3 = -283{,}01\ кДж,$$

$$\Delta H^0_1 = \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3 = (-519{,}33)\ кДж + (-283{,}01)\ кДж = -802{,}34\ кДж.$$



Р и с . 5.1. Энтальпийная диаграмма сгорания метана

Как видно, тепловой эффект реакции, протекающей по двум путям, одинаков.

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

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

Рассмотрим использование метода циклов на примере реакции взаимодействия метана с водяным паром. Исходная система:

$$CH_4 + 2\,H_2O\,(г),\ p = \text{const},\ T = 298\ К:$$

$$CH_4 + 2H_2O\,(г) = CO + 3H_2 + H_2O\,(г),\ \Delta H_1\ ;$$

$$CO + H_2O\,(г) = CO_2 + H_2\ ,\ \Delta H_2\ ;$$

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O\,(г)\ ,\ \Delta H_3\ .$$

В результате этих трех реакций система 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, известно $\Delta H^0_2 = -41{,}2$ кДж/моль, $\Delta H^0_3 = -164{,}9$ кДж/моль, тогда $\Delta H^0_1 = -\Delta H^0_2 - \Delta H^0_3 = +\ 41{,}2 + 164{,}9 = +206{,}1$ кДж/моль.

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

Энтальпия химических реакций. Закон Гесса позволяет рассчитать энтальпию химических реакций. Согласно следствию из закона Гесса, *энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакций за вычетом суммы энтальпий образования веществ исходных с учетом стехиометрических коэффициентов*[*]

Тепловой эффект реакции:

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

рассчитывается по уравнению

$$\Delta H_1 = l\Delta_f H_L + m\Delta_f H_M - d\Delta_f H_D - b\Delta_f H_B. \qquad (5.8)$$

Например, стандартный тепловой эффект реакции получения водорода из природного газа:

$$CH_4 + 2H_2O(г) = CO_2 + 4H_2$$

определяется по уравнению:

$$\Delta H^0_{298} = \Delta_f H^0_{CO_2,298} + 4\Delta_f H^0_{H_2,298} - \Delta_f H^0_{CH_4,298} - 2\Delta_f H^0_{H_2O(г),298}.$$

Подставляя значения величин энтальпий образования из приложения 2 (в кДж/моль), получаем

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

Как видно, данная реакция является эндотермической.

Можно также рассчитать значение энтальпии образования одного из исходных веществ или продуктов реакции, если известны энтальпии образования остальных реагентов и энтальпия химической реакции. Например, энтальпию образования вещества M в уравнении (5.7) можно определить по видоизмененному уравнению (5.8):

$$\Delta_f H_M = (\Delta H - l\Delta_f H_L + d\Delta_f H_D + b\Delta_f G_B)/m.$$

Пример. Рассчитаем стандартную энтальпию образования пропана C_3H_8, если стандартная энтальпия реакции его сгорания

$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O(г)$$

равна $\Delta H°_{298}$ = — 2043,86 кДж/моль.

Р е ш е н и е . В соответствии с уравнением (5.8):

$$\Delta_f H^0_{C_3H_8,298} = 3\Delta_f H^0_{CO_2,298} - 5\Delta_f H^0_{O_2,298} - \Delta H^0_{298} + 4\Delta_f H^0_{H_2O(г),298}.$$

---

[*] Стехиометрическими называют коэффициенты в уравнениях химических реакций, например 1, 3 и 2 в уравнении $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$.

Подставив значение ΔH^0_{298} и справочные данные, получим:

$$\Delta_f H^0_{C_3H_8,\,298} = 3(-393{,}51) + 4(-241{,}82) - 5\cdot 0 - (-2043{,}86) = -103{,}85 \text{ кДж/моль}.$$

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 энтальпию химической реакции.

Энергия химической связи. Так как энтальпия химической реакции возникает вследствие разрушения одних и образования других химических связей, то по известным значениям энергий химических связей можно рассчитывать энтальпию реации или по известной энтальпии реакции — энергии связей.

Пример. Проиллюстрируем эту возможность на примере расчета двухатомной молекулы, для которой энергия химической связи равна энергии дисоциации: $A_2 = 2A$, $E_{A\text{-}A} = \Delta H^0_д$.

Например, известно, что энергия химической связи H-H равна 436 кДж/моль.

Р е ш е н и е . Рассчитаем по закону Гесса энергию диссоциации молекулы H_2 с учетом данных приложения 2:

$$H_2(г) = 2H(г)$$

$$\Delta H^0_{дисс} = 2\Delta_f H^0_H - \Delta_f H^0_{H_2} = 2\cdot 217{,}94 \text{ кДж/моль} - 0{,}0 = 435{,}88 \text{ кДж/моль} \approx$$

$$\approx 436 \text{ кДж/моль}, \text{т.е. } E_{H-H} = E_{д_{H_2}}.$$

Рассмотрим более сложный пример молекулы, состоящей из разных атомов.

Пример. Рассчитаем энергию химической связи в молекуле HBr, если энтальпия образования молекулы HBr и энергия диссоциации молекул H_2 и Br_2 известны.

Р е ш е н и е . Если предположить, что процесс идет через стадии диссоциации исходных веществ и образование молекулы HBr (возникает химическая связь H-Br), то его можно записать с помощью следующих уравнений:

$H_2 = 2H$ (г)	$\Delta H^0_{д,\,H_2} = 435{,}88$ кДж/моль,
$Br_2 = 2Br$ (г)	$\Delta H^0_{д,\,Br_2} = 223{,}6$ кДж/моль,
Br (г) + H (г) = HBr (г)	ΔH^0 HBr = x кДж/моль,
$H_2 + Br_2 = 2HBr$ (г)	$\Delta_f H^0_{HBr} = -35{,}97$ кДж/моль.

В соответствии с законом Гесса:

$$\Delta_f H^0_{HBr} = 1/2\Delta H^0_{д,H_2} + 1/2\,\Delta H^0_{д,\,Br_2} + \Delta_f H^0_{HBr},$$

$$\Delta_f H^0_{HBr} = \Delta_f H^0_{HBr} - {}^1/_2\Delta H^0_{дисс,\,H_2} - {}^1/_2\Delta H^0_{дисс,Br_2} = -35{,}97 - 217{,}94 - 111{,}8 =$$

$$= -365{,}71 \text{ кДж/моль}.$$

Отсюда энергия связи:

$$E_{H\text{-}Br} = -\Delta H^0_{H\text{-}Br} = 365{,}71 \text{ кДж/моль}.$$

Итак, энергию химической связи можно рассчитать по известным значениям энтальпий химических реакций.

Энергия кристаллической решетки. Как было указано в гл. 4, энергия ионной кристаллической решетки равна энергии, необходимой для разрушения ее на ионы и удаление ионов на расстояние, при котором они не притягиваются друг к другу. Ее значение невозможно определить экспериментально, так как при возгонке образуются атомы, а не ионы. Однако энергию кристаллической решетки можно рассчитать, используя закон Гесса.

Рассчитаем в качестве примера энергию кристаллической решетки хлорида натрия, $\Delta H^0_{к,NaCl}$.

Экспериментально определена энергия образования NaCl из кристаллического натрия и газообразного хлора (путь А).

$$Na + {}^1/_2Cl_2 = NaCl, \qquad \Delta_f H^0_{NaCl} = -411 \text{ кДж/моль}.$$

Можно представить этот процесс в виде нескольких стадий, в которых образуются и реагируют ионы Na^+ и Cl^-(путь Б).

1. Атомизация (сублимация) кристаллического натрия:

$$Na(к) \text{ ------- } Na(г) \qquad \Delta H^0_а = 108{,}9 \text{ кДж/моль}.$$

2. Ионизация атомов натрия:

$$Na(г) - e \text{ ------ } Na^+(г) \qquad \Delta H^0_{(и)} = 496 \text{ кДж/моль}.$$

3. Диссоциация молекул хлора:

$$ {}^1/_2Cl_2 \text{ ------- } Cl_{(г)} \qquad \Delta H^0_{(д)} = 121 \text{ кДж/моль}.$$

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

$$Cl(г) + e \text{ ------ } Cl^-(г) \qquad \Delta H^0_{ср.э} = -360 \text{ кДж/моль}.$$

5. Взаимодействие ионов Na^+ и Cl^-:

$$Na^+(г) + Cl^-(г) = NaCl \qquad \Delta H^0_5 = -\Delta H^0_{к, NaCl}.$$

Суммируя реакции (1-5), получаем:

$$Na + {}^1/_2Cl_2 = NaCl$$

т.е. путь Б приводит систему в то же состояние, что и путь А.

Как видно, получение кристаллического хлорида натрия можно представить через путь А и путь Б. Согласно закону Гесса, энтальпия процессов, протекающих по пути А и пути Б, одинакова, так как одинаковы исходные вещества и продукты реакции. Соответственно приравниваем эти величины:

$$\Delta_f H^0_{NaCl} = \Delta H^0_а + \Delta H^0_и + \Delta H^0_{ср.э.} + \Delta H^0_5.$$

Отсюда находим $\Delta H^0_{к,NaCl} = -\Delta H^0_5$:

$$\Delta H^0_к = \Delta H^0_а + \Delta H^0_и + \Delta H^0_{ср.э.} - \Delta_f H^0_{NaCl} =$$
$$= (108 + 496 + 121 - 360 + 411)\ кДж/моль = 775\ кДж/моль.$$

Следовательно, использование закона Гесса позволяет рассчитать энергию ионной кристаллической решетки при известных значениях энтальпий других стадий процесса.

Теплота сгорания топлива. *Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется теплотой сгорания этого вещества* $\Delta H^0_{сг}$. Расчет теплоты сгорания, как и любого теплового эффекта проводится с использованием закона Гесса. Например, теплоту сгорания этанола при 298 К:

$$C_2H_5OH(ж) + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O(г)$$

можно рассчитать по уравнению

$$\Delta H^0_{сг,C_2H_5OH} = 2\Delta_f H^0_{CO_2} + 3\Delta_f H^0_{H_2O(г)} - 2\Delta_f H^0_{C_2H_5OH}.$$

Подставляя данные $\Delta_f H^0$ из приложения 2, получаем стандартную теплоту сгорания этанола:

$$\Delta H^0_{сг,C_2H_5OH} = [2(-393,5) + 3(-241,8) - (-277,7)]\ кДж/моль = -1234,7\ кДж/моль.$$

В технических расчетах используют **удельную теплоту сгорания** $Q_т$, которая равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг жидкого или твердого вещества и 1 м^3 газообразного вещества до образования высших оксидов

$$Q_т = -\Delta H_{сг} 1000/M \qquad (5.9а)$$

или

$$Q_т = -\Delta H_{сг} 1000/22,4, \qquad (5.9б)$$

где M – масса моля вещества; 22,4 л – объем моля газа.

Если расчет теплоты сгорания $\Delta H^0_{сг}$ ведется применительно к реакции с образованием жидкой воды, то удельная теплота сгорания называется высшей, а для реакции с образованием газообразной воды — низшей. При умолчании обычно имеют в виду высшую теплоту сгорания.

Калориметрия. Во многих случаях расчет теплового эффекта химической реакции невозможен, поэтому его определяют экспери-

ментально в специальных приборах, называемых калориметрами. Экспериментальное определение тепловых эффектов называют калориметрией. Калориметр представляет собой теплоизолированный сосуд, в котором может проводиться та или иная реакция. Выделяемая в результате реакции теплота передается либо воде, либо самой реакционной смеси, вызывая повышение температуры. Количество теплоты, получаемое в ходе реакции, вычисляют по уравнению:

$$q = [C_c + (m\overline{C_в})]\ \Delta T, \qquad (5.10)$$

где C_c — теплоемкость сосуда калориметра (Дж · $К^{-1}$); $\overline{C_в}$ — удельная теплоемкость реагирующей смеси или воды (Дж · $К^{-1}$ · $кг^{-1}$); m — масса реагирующей смеси или воды.

Удельной теплоемкостью $\overline{C}$ называют количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 кг вещества на 1К. Например, $\overline{C}_{H_2O} = 4184$ Дж · $кг^{-1} \cdot К^{-1}$.

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 моля глюкозы

$$C_6H_{12}O_6(г) + 6\ O_2 = 6CO_2 + 6\ H_2O(ж)$$

выделяется 2816 кДж теплоты.

Удельная теплота сгорания пищи получила название калорийность. Ее можно определить в калориметре (табл. 5.2).

Основная часть энергии пищи расходуется на мускульную деятельность, обмен веществ в организме и для поддержания температуры тела. В среднем при покое 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 человека составляет (кДж/мин): 6 при сидении, 10 при стоянии, 16 при ходьбе и 40 при беге. Если поступление энергии с пищей превышает ее запас, то энергия запасается в виде жира.

Рассчитаем для примера количество сахара, которое имеет калорийность, достаточную, чтобы бегуну пробежать 5 км при скорости 15 км/ч. При такой скорости бегуну требуется 20 мин для пробега 5 км или расход энергии 800 кДж. Для получения 800 кДж расходуется 51,4 г сахара.

Таблица 5.2. **Калорийность некоторых видов пищи и ее составных частей**

Пища, ее составные части, напитки	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г
Зеленый горошек	1,5	0,36
Пиво	1,3 — 1,8	0,31 — 0,43
Апельсины	1,5	0,35
Яблоки	2 — 2,5	0,48 — 0,6
Молоко	3	0,72
Картофель	3,7	0,88
Яйца	6,0 — 6,1	1,43 — 1,46
Белый хлеб	10 — 12	2,39 — 2,87
Мясо говяжье (сырое)	11,1	2,63
Рис	15,4	3,68
Сахар	16,8	4,0
Сыр (Чеддер)	17 — 20	4,0 — 4,78
Орехи	23 — 24	5,5 — 5,74
Масло сливочное	30,4	7,26
Углеводы	16 — 17	3,8 — 4,0
Белки	17	4,0
Жиры	38	9

Энтальпия фазовых и полиморфных превращений. При протекании химических реакций зачастую 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 — кристаллизации, конденсации, перехода аморфного состояния в кристаллическое, протекают экзотермически.

Таблица 5.3. **Энергетические эффекты некоторых фазовых и полиморфных превращений**

Превращение	Температура,К	ΔH^0_{298}, кДж/моль
H_2O(к) плавление — H_2O(ж)	273	6,0
H_2O(к) сублимация — H_2O(г)	298	50,03
H_2O(ж) парообразование — H_2O(г)	373	40,9
H_2O(ж) парообразование — H_2O(г)	298	44,0
Sb (аморфная) — Sb (кристаллическая)	298	–10,62
Sn (серое) — Sn (белое)	298	–2,1
C (графит) — C (алмаз)	298	1,8
S (моноклинная) — S (ромбическая)	298	–0,38

Тепловые эффекты фазовых и полиморфных превращений обычно существенно меньше тепловых эффектов химических реакций (см. табл. 5.3. и приложение 2).

Вопросы и задачи для самоконтроля

5.10. Приведите два пути окисления серы до SO_3. Составьте энтальпийную диаграмму процесса.

5.11. Газовые выбросы тепловых станций и двигателей внутреннего сгорания содержат оксиды азота. Реакции их образования очень сложны, но в наиболее простом виде их можно представить уравнениями:

а) $^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO$

б) $NO + {}^1/_2O_2 = NO_2$

Определите стандартные энтальпии этих реакций при 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 теплота того или иного источника превращается в химическую энергию продуктов эндотермической реакции, например:

$$CH_3OH(ж) = CO + 2H_2, \qquad \Delta H^0_{298} = 128{,}1 \text{ кДж/моль}.$$

Газообразные продукты поступают по трубопроводам к потребителю теплоты, у которых реакция проводится в обратном направлении:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH(ж), \qquad \Delta H^0_{298} = -128{,}1 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитайте массу метанола, необходимую для аккумулирования тепловой энергии реактора мощностью 1000 МВт (10^9 Дж/с) в течение 10 ч, принимая КПД 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 Fe_2O_3. Запишите уравнение реакции между этими веществами и рассчитайте энтальпию этой реакции.

5.14. Рассчитайте энергию химической связи в молекуле HF, принимая $\Delta H^0_{д,F_2} = 158$ кДж/моль.

5.15. Рассчитайте энергию кристаллической решетки KCl, используя данные приложения 2, величины $\Delta H^0_д$ и $\Delta H^0_{ср.э.}$ приведены в этом параграфе и энергия атомизации калия $\Delta H^0_а$ = 90 кДж/моль, а ионизация калия $\Delta H^0_и$ = 418 кДж/моль. Напишите все уравнения получения KCl 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 пренебрегаем.)

5.18. Рассчитайте время, в течение которого израсходуется энергия, полученная человеком от 100 г яиц, если он находился в режиме сидения.

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 называются самопроизвольными. Примерами самопроизвольных процессов могут служить падение камня с высоты, течение воды под уклон, переход теплоты в помещении от более нагретого тела к менее нагретому. Человеческий опыт показал, что самопроизвольные 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 соли в воде и др.

Чтобы понимать химические процессы и управлять ими, необходимо знать ответ на вопрос: каковы движущие силы и критерии самопроизвольных химических процессов?

Одной из движущих сил химической реакции является рассмотренное нами ранее уменьшение энтальпии системы, т.е. экзотермический тепловой эффект реакции. Как показывает опыт, большинство экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) протекают самопроизвольно. Однако условие $\Delta H < 0$ не может быть критерием самопроизвольного течения химических реакций, так как существуют самопроизвольные эндотермические химические реакции, у которых $\Delta H > 0$, например, растворение некоторых солей (KCl, NH_4NO_3) в воде.

Следовательно, кроме уменьшения энтальпии системы (энтальпийного фактора) 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, например, 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).

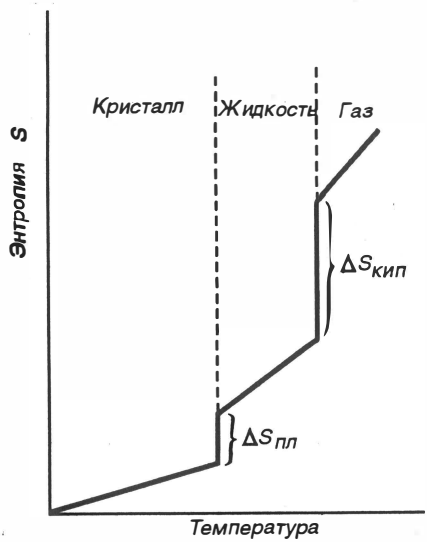
Энтропия химической реакции. *Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, получившая название энтропии.*

Р и с . 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 называется термодинамической вероятностью системы W. Так как число частиц в системе огромно (например, в 1 моль имеется $6{,}02 \cdot 10^{23}$ частиц), то термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами. Поэтому пользуются логарифмом термодинамической вероятности $\ln W$. Величина, равная $R \ln W = S$, называется энтропией системы, отнесенной к одному молю вещества. Как и молярная постоянная R, энтропия имеет единицу измерения Дж/(моль · К). Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией S^0. В справочниках обычно приводится стандартная энтропия S^0_{298} при 298,15 К (см. приложение 2).

В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из высказанного в 1911г. М. Планком постулата, согласно которому "при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю". Этот постулат получил название третьего закона термодинамики.

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, т.е. число их микросостояний и соответственно термодинамическая вероятность и энтропия вещества (рис. 5.3). При переходе вещества из твердого состояния в жидкое зна-



Р и с . 5.3. Изменение энтропии вещества с увеличением температуры

чительно увеличивается неупорядоченность и соответственно энтропия вещества ($\Delta S_{пл}$). Особенно резко растет неупорядоченность и соответственно энтропия вещества при его переходе из жидкого в газообразное состояние ($\Delta S_{кип}$) (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 молекулы приводит к увеличению энтропии. Например, $S^0_{298}(O) = 161$, $S^0_{298}(O_2) = 205$, $S^0_{298}(O_3) = 238{,}8$ Дж/(моль · К).

Следует обратить внимание на то, что известны абсолютные значения энтропии веществ (см. приложение 2), в то время как абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии неизвестны.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции (ΔS) (энтропия реакции) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Изменение энтропии системы (энтропия реакции) в результате протекания химической реакции:

$$dD + bB = lL + mM$$

равно:

$$\Delta S = lS_L + mS_M - dS_D - bS_B.$$

Например, энтропия реакции:

$$CH_4 + H_2O(г) = CO + 3H_2$$

при стандартных состояниях реагентов и продуктов процесса и 298 К равна:

$$\Delta S^0_{298} = S^0_{CO,298} + 3S^0_{H_2,298} - S^0_{CH_4,298} - S^0_{H_2O(г),298} = 197{,}54 + 3 \cdot 130{,}58 - 186{,}19 - 188{,}7 =$$
$$= 214{,}39 \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Как видно, энтропия системы в результате реакции возросла (энтропия реакции положительная) $\Delta S > 0$. Так как энтропия вещества в газообразном состоянии существенно выше, чем в жидком и твердом состояниях, то энтропия реакции положительна, если в результате процесса возрастает число молей газообразных веществ, как в только что рассмотренном примере. Вследствие высоких значений энтропий газов, последние называют “носителями энтропии”.

Итак, энтропия характеризует число микросостояний, является мерой беспорядка в системе. Ее увеличение говорит о переходе системы из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному в результате тех или иных, в том числе химических, процессов. В спра-

вочниках приводятся значения стандартной энтропии веществ при 298 К, на основании которых можно рассчитать стандартные энтропии 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 (изолированные системы), второй закон термодинамики имеет следующую формулировку: *в изолированных системах самопроизвольно идут 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 они 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 окружающей 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.

Однако, если в системе протекает химическая реакция, то система обменивается энергией с окружающей средой, т.е. не является изолированной. Химические реакции обычно сопровождаются изменением как энтропии, так и энтальпии.

Энтальпийный и энтропийный факторы изобарно-изотермических процессов. Из предыдущих параграфов следует, что в химических процессах проявляются две тенденции: а) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, сопровождающееся понижением энергии системы; б) стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризуемое возрастанием энтропии. Первая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется энтальпийным фактором процесса и количественно выражается через ΔH (кДж/моль). Вторая тенденция характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию процесса, т.е. $T\Delta S$ (кДж/моль).

Вопросы и задачи для самоконтроля

5.20. Приведите примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся понижением энтальпии системы (экзотермических процессов).

5.21. Приведите примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся переходом системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние.

5.22. Какую отличительную особенность энтропии как термодинамической функции вы знаете?

5.23. Какой знак имеет энтропия процессов: а) сублимации иода; б) перехода белого олова в серое?

5.24. Определите знак энтропии реакции, протекающей в нейтрализаторах автомобилей (дожигателях CO):

$$CO + {}^{1}/_{2}O_2 = CO_2$$

без проведения расчета.

5.25. Определите стандартную энтропию реакции сгорания метана, используя данные приложения 2 (при 298 K):

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O\ (г)$$

5.26. Рассчитайте энтропийный фактор реакции сгорания метана до водяного пара и диоксида углерода в стандартных состояниях реагентов при 298 K и сравните его с энтальпийным фактором при этих же условиях.

§ 5.4. ЭНЕРГИЯ ГИББСА, ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Энергия Гиббса — критерий самопроизвольного протекания химических реакций. Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположенные тенденции процессов — стремление к объединению, порядку и стремление к разъединению, беспорядку, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая энергией Гиббса* процесса (ΔG), равная:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S\,. \qquad (5.12)$$

Уравнение можно записать в виде:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S\,. \qquad (5.13)$$

Как видно, энтальпия химической реакции включает в себя две части. Первая часть (первый член этого уравнения) ΔG, равна максимальной работе, W_p^{max}, которую может совершить система при равновесном проведении процесса в изобарно-изотермических условиях.

* Эта функция названа в честь американского ученого Дж. У. Гиббса.

Следовательно, энергия Гиббса — это часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу:

$$-\Delta G_T^* = W_p^{max}. \qquad (5.14)$$

Поскольку энергию Гиббса 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 невозможно превратить в работу.

Эта часть эффекта рассеивается в окружающую среду в виде теплоты. Поэтому энтропийный фактор $T\Delta S$ называют связанной энергией.

Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермических процессах. Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса уменьшается, т.е.

$$\Delta G < 0. \qquad (5.15)$$

Уравнение (5.15) является условием возможности самопроизвольного течения реакции в прямом направлении.

Химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса системы возрастает, т.е.

$$\Delta G > 0. \qquad (5.16)$$

Уравнение (5.16) является условием невозможности самопроизвольного течения реакции в прямом направлении. Это же уравнение служит термодинамическим условием возможности самопроизвольного протекания обратной реакции. Наконец, если

$$\Delta G = 0, \qquad (5.17)$$

то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, т.е. реакция обратима.

Направление химических реакций зависит от их характера. Так, условие (5.15) соблюдается при любой температуре для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$), у которых в ходе реакции возрастает число молей газообразных веществ, и следовательно, энтропия ($\Delta S > 0$). У таких реакций обе движущие силы (ΔH) и ($T\Delta S$) направлены в сторону протекания прямой реакции и $\Delta G < 0$ при любых температурах. Такие

---

* Знак минус означает, что система может совершать работу против внешних сил при уменьшении энергии Гиббса в результате реакции.

реакции самопроизвольно могут идти только в прямом направлении, т.е. являются необратимыми. В качестве примера служит реакция:

$$C(\text{графит}) + {}^1/_2O_2 = CO$$

Эта реакция экзотермическая ($\Delta H = -110{,}5$ кДж/моль), в результате ее протекания возрастает число молей газообразных веществ [$\Delta S = 89{,}38$ 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 при любой температуре, так как всегда $\Delta G > 0$.

Возможности протекания многих реакций зависят от температуры, так как с изменением температуры изменяется знак 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 $|\Delta H| > |T\Delta S|$ и реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении ($\Delta G < 0$). При высоких температурах $|\Delta H| < |T\Delta S|$ и прямая реакция самопроизвольно протекать не может ($\Delta G > 0$), а обратная реакция возможна. Примером такой реакции может быть:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

$$\Delta H^0_{298} = \Delta_f H^0_{CaCO_3,298} - \Delta_f H^0_{CaO,298} - \Delta_f H^0_{CO_2,298} = -178{,}1 \text{кДж/моль}.$$

Можно без расчета предсказать, что энтропия этой реакции имеет отрицательное значение, так как число молей газообразных веществ в результате реакции уменьшается. Расчет для стандартного состояния подтверждает это предположение:

$$\Delta S^0_{298} = S^0_{CaCO_3,298} - S^0_{CaO,298} - S^0_{CO_2,298} = -160{,}6 \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Соответственно,

$$\Delta G^0{}_{298} = \Delta H^0{}_{298} - 298\Delta S^0{}_{298} = -130{,}24 \text{ кДж/моль}.$$

Поэтому для стандартного состояния ($p_{CO_2} = 100$ кПа) и 298 К данная реакция возможна. Так как $\Delta S < 0$, то при высоких температурах, когда $|\Delta H| < |T\Delta S|$, энергия Гиббса реакции станет положительной, а реакция в прямом направлении невозможной.

Для определения температуры, выше которой происходит смена знака энергии Гиббса реакции, можно воспользоваться условием:

$$T_p = \Delta H / \Delta S, \qquad (5.18)$$

где T_p — температура, при которой устанавливается равновесие, т.е. равновероятная возможность протекания прямой и обратной реакций.

Если принять, что ΔS мало изменяется с повышением температуры, то по уравнению (5.18) можно определить $T_р$, выше которой изменяется знак энергии Гиббса. В данном случае для приведенной выше реакции при стандартных состояниях веществ $T_р = 178{,}1 \times \times 10^3/160{,}6 = 1109$ 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 ($T > T_р = \Delta H/\Delta S$), 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:

$$CH_4 + 2H_2O(г) = CO_2 + 4H_2$$

Энтальпия реакции при 298 К и стандартном состоянии продуктов реакции и исходных веществ $\Delta H^0_{298} = 164{,}98$ кДж/моль. Энтропия реакции при этих же условиях равна:

$$\Delta S^0_{298} = S^0_{CO_2,298} + 4S^0_{H_2,298} - S^0_{CH_4,298} - 2S^0_{H_2O(г),298} = 172{,}41 \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Как и следовало ожидать, энтропия реакции больше нуля. Энергия Гиббса реакции при данных условиях равна:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298\Delta S^0_{298} = +\,110{,}3 \text{ кДж/моль}.$$

Как видно, при температуре 298 К и стандартном состоянии реагентов реакция в прямом направлении самопроизвольно идти не может. Так как $\Delta S > 0$, то с увеличением температуры возрастает энтропийный фактор $T\Delta S$. При $T_р = \Delta H / \Delta S$ установится равновесие, а $\Delta G < 0$ при $T > T_р = \Delta H / \Delta S$.

Если пренебречь изменением ΔS^0 и ΔH^0 с увеличением температуры, то можно определить $T_р$ для стандартного состояния реагентов:

$$T_р = \Delta H^0 / \Delta S^0 = 962 \text{ К}.$$

Следовательно, при $T > 962$ К и стандартном состоянии реагентов, реакция взаимодействия водяного пара и метана с образованием CO_2 и H_2 может протекать самопроизвольно. Рассмотренные четыре типа процессов сведены в табл. 5.4.

Итак, критерием самопроизвольного течения реакции является энергия Гиббса этой реакции, которая суммирует энтальпийный и энтропийный факторы. Энергия Гиббса реакции может быть обратимо превращена в работу. Условием самопроизвольного течения реакции является снижение энергии Гиббса системы: $\Delta G < 0$.

Таблица 5.4. **Влияние температуры на направление химических реакций**

ΔH	ΔS	ΔG	Направление реакции	Примеры реакций
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Прямая реакция может быть самопроизвольной при любых температурах	$C(графит) + {}^1/_2O_2 = CO$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Прямая реакция не может идти самопроизвольно при любых температурах	$CO = C(графит) + {}^1/_2O_2$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_р$ $\Delta G > 0$ при $T > T_р$	Самопроизвольно может идти 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 $T < T_р$ $\Delta G < 0$ при $T > T_р$	Самопроизвольно может протекать прямая реакция при высоких температурах и обратная реакция — при низких температурах	$CH_4 + 2H_2O(г) = CO_2 + 4H_2$

Энергия Гиббса зависит от характера реакции (значений ΔH и ΔS), а для многих реакций и от температуры. Зная величины ΔH и ΔS, можно рассчитать ΔG и соответственно предсказать возможность или невозможность самопроизвольного течения реакции, а также влияние температуры на направление процесса.

Энергия 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 (энергии Гельмгольца реакции) ΔF

$$W_v^{max} = -\Delta F_T.$$

Энергия Гельмгольца реакции ΔF равна

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Энергия Гельмгольца характеризует направление и предел самопроизвольного течения химической реакции при изохорно-изотермических условиях, которое возможно при соблюдении неравенства

$$\Delta F < 0.$$

Соотношение между термодинамическими функциями состояния системы представлено на рис. 5.4.

Энергия Гиббса образования вещества. *Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества* В *из простых веществ, устойчивых при 298 К, называется энергией Гиббса образования вещества* В, $\Delta_f G_B$. Например, энергия Гиббса образования аммиака $\Delta_f G_{NH_3(г)}$ равна энергии Гиббса реакции

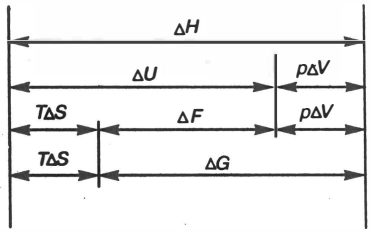


Рис. 5.4. Соотношение термодинамических функций

$$^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3$$

Энергия Гиббса образования простых веществ, в данном случае N_2 и H_2, принимается равной нулю $\Delta_f G_{N_2} = \Delta_f G_{H_2} = 0$. Если вещество В и исходные простые вещества находятся в стандартных состояниях (см. табл. 5.1), то энергия Гиббса образования называется стандартной энергией Гиббса образования вещества В ($\Delta_f G_B^0$). В справочниках обычно приводятся значения стандартных энергий Гиббса образования веществ при 298 К. Значения $\Delta_f G_{298}^0$ для некоторых веществ приведены в приложении 2.

Энергия 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 *энергию Гиббса химической реакции* ΔG *можно рассчитать как сумму энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Энергия Гиббса химической реакции:

$$dD + bB = lL + mM$$

рассчитывается по формуле:

$$\Delta G = l\Delta_f G_L + m\Delta_f G_M - d\Delta_f G_D - b\Delta_f G_B. \qquad (5.19)$$

Например, энергия Гиббса получения водорода методом взаимодействия метана и водяного пара:

$$CH_4 + 2H_2O(г) = CO_2 + 4H_2$$

рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G = \Delta_f G_{CO_2} + 4\Delta_f G_{H_2} - \Delta_f G_{CH_4} - 2\Delta_f G_{H_2O(г)}.$$

Полученное значение ΔG является критерием самопроизвольного течения реакции ($\Delta G < 0$). Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то энергия Гиббса называется стандартной энергией Гиббса химической реакции ΔG^0 и является критерием самопроизвольного протекания реакции при стандартных состояниях исходных веществ и продуктов реакции.

Связь между ΔG и ΔG^0 выражается уравнением, получившим название изотермы Вант-Гоффа (в честь голландского физико-химика), которая для реакции:

$$d\mathrm{D} + b\mathrm{B} = l\mathrm{L} + m\mathrm{M}$$

записывается в виде:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln(\overline{p^l}_{\mathrm{L}}\,\overline{p^m}_{\mathrm{M}} / \overline{p^d}_{\mathrm{D}}\,\overline{p^b}_{\mathrm{B}}), \qquad (5.20)$$

либо в виде:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln(c^l_{\mathrm{L}}\, c^m{}_{\mathrm{M}} / c^d{}_{\mathrm{D}}\, c^b{}_{\mathrm{B}})^*, \qquad (5.21)$$

где $\overline{p}_{\mathrm{L}}$, $\overline{p}_{\mathrm{M}}$, $\overline{p}_{\mathrm{D}}$, $\overline{p}_{\mathrm{B}}$ — относительные парциальные давления соответствующих веществ; c_{L}, c_{M}, c_{D}, c_{B} — концентрации соответствующих растворенных веществ.

Если $\overline{p}_{\mathrm{L}} = \overline{p}_{\mathrm{M}} = \overline{p}_{\mathrm{D}} = \overline{p}_{\mathrm{B}} = 1$ или $c_{\mathrm{L}} = c_{\mathrm{M}} = c_{\mathrm{D}} = c_{\mathrm{B}} = 1$ моль/л, то $\Delta G = \Delta G^0$.

Учитывая что $R = 8{,}31$ Дж/(моль·К) и ln = 2,3 lg, получаем при 298 К:

$$\Delta G_{298} = \Delta G^0{}_{298} + 5{,}71 \lg(\overline{p^l}_{\mathrm{L}}\,\overline{p^m}_{\mathrm{M}} / \overline{p^d}_{\mathrm{D}}\,\overline{p^b}_{\mathrm{B}}). \qquad (5.20\text{а})$$

Итак, энергию Гиббса химической реакции можно определить, зная энергию Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ и их парциальные давления или концентрации.

Вопросы и задачи для самоконтроля

5.27. Можно ли предсказать влияние температуры на направление химической реакции, если известна ее энтальпия? Ответ подтвердите на примере какой-либо реакции.

5.28. Возможно ли самопроизвольное окисление азота по уравнению:

$$^1/_2\mathrm{N_2} + \mathrm{O_2} = \mathrm{NO_2}$$

при стандартных состояниях $\mathrm{N_2}$, $\mathrm{O_2}$, и $\mathrm{NO_2}$, при 298 К и других температурах? Ответ подтвердите расчетом.

---

* В уравнении (5.21) для концентрированных растворов вместо концентраций входят активности (см. гл. 8).

5.29. В §.5.2. рассмотрен метод передачи теплоты на расстояние в химической форме энергии, например, путем использования реакции:

$$CH_3OH(ж) = CO + 2H_2$$

Укажите области температур, при которых эта реакция может самопроизвольно проходить в прямом направлении, принимая, что реагенты находятся в стандартных состояниях и значения ΔH^0 и ΔS^0 реакции не зависят от температуры.

5.30. Приведите уравнения реакций, по которым можно определить энергии Гиббса образования CO_2, $CaSO_4$ и HNO_3.

5.31. В чем разница между энергией Гиббса и стандартной энергией Гиббса химической реакции?

5.32. При сгорании топлива, содержащего серу, образуется диоксид серы. Возможно ли самопроизвольное окисление диоксида серы до SO_3 при стандартных состояниях SO_2 и SO_3 и при 298 К. Ответ подтвердите расчетом.

5.33. Рассчитайте энергию Гиббса химической реакции синтеза аммиака $^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3$ при 298 К и относительных парциальных давлениях $\bar{p}_{H_2} = 100, \bar{p}_{N_2} = 100$ и $\bar{p}_{NH_3} = 1{,}0$.

§ 5.5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Условие химического равновесия. Как было показано в § 5.4, при некоторой температуре энтальпийный и энтропийный факторы уравниваются, две противоположные тенденции уравновешивают друг друга, т.е. $\Delta H = T\Delta S$. В этом случае соблюдается уравнение (5.17): $\Delta G = 0$, которое является термодинамическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие имеет динамический характер. Скорость реакции (число частиц, образующихся в единицу времени и 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 парциальными давлениями) веществ. В дальнейшем равновесные концентрации будем обозначать символом вещества в квадратных скобках. Например, равновесные концентарции водорода и аммиака будут обозначаться $[H_2]$ и $[NH_3]$. Равновесное парциальное давление будем обозначать индексом р, например, p_{p,H_2} и p_{p,NH_3}.

Итак, термодинамическим условием химического равновесия является равенство 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:

$$d\mathrm{D} + b\mathrm{B} = l\mathrm{L} + m\mathrm{M}$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln(\overline{p^l}_{\mathrm{p,L}}\,\overline{p^m}_{\mathrm{p,M}} / \overline{p^d}_{\mathrm{p,D}}\,\overline{p^b}_{\mathrm{p,B}}) \qquad (5.22)$$

или

$$\Delta G^0 = -RT\ln([\mathrm{L}]^l\,[\mathrm{M}]^m / [\mathrm{D}]^d\,[\mathrm{B}]^b), \qquad (5.23)$$

где $\overline{p}_{\mathrm{p,L}}$, $\overline{p}_{\mathrm{p,M}}$, $\overline{p}_{\mathrm{p,D}}$, $\overline{p}_{\mathrm{p,B}}$ — равновесные относительные ($\overline{\mathrm{p}} = \overline{\mathrm{p}}/100$) парциальные давления соответствующих веществ, [L], [M], [D], [B] — равновесные концентрации соответствующих веществ; *l*, *m*, *d* и *b* — показатели степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Отношения $(\overline{p^l}_{\mathrm{p,L}}\,\overline{p^m}_{\mathrm{p,M}} / \overline{p^d}_{\mathrm{p,D}}\,\overline{p^b}_{\mathrm{p,B}})$ или $([\mathrm{L}]^l\,[\mathrm{M}]^m / [\mathrm{D}]^d\,[\mathrm{B}]^b)$ получили названия констант химического равновесия соответственно K_p или K_c:

$$K_p = (\overline{p^l}_{\mathrm{p,L}}\,\overline{p^m}_{\mathrm{p,M}} / \overline{p^d}_{\mathrm{p,D}}\,\overline{p^b}_{\mathrm{p,B}}), \qquad (5.24)$$

$$K_c = ([\mathrm{L}]^l\,[\mathrm{M}]^m / [\mathrm{D}]^d\,[\mathrm{B}]^b). \qquad (5.25)$$

Эти уравнения являются вариантами математического выражения закона действующих масс, открытого норвежскими учеными К.Гульдбергом и П.Вааге (1867). Закон действующих масс может быть сформулирован в следующем виде: *отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при* T = const, *является величиной постоянной.*

Например, для реакции синтеза аммиака:

$$\mathrm{N_2} + 3\mathrm{H_2} = 2\mathrm{NH_3}$$

закон действующих масс имеет вид:

$$K_c = [\mathrm{NH_3}]^2 / [\mathrm{N_2}]\,[\mathrm{H_2}]^3$$

или

$$K_p = \overline{p^2}_{\mathrm{p,NH_3}} \Big/ (\overline{p}_{\mathrm{p,N_2}}\,\overline{p^3}_{\mathrm{p,H_2}}).$$

Если все реагенты газообразны и их поведение подчиняется законам идеальных газов, то связь между K_p и K_c можно выразить уравнением:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}, \qquad (5.26)$$

где $\Delta\nu$ — изменение числа молей газов в результате реакции: $\Delta\nu = (l + m) - (d + b)$. Например, для реакции синтеза аммиака $\Delta V = 2 - 1 - 3 = -2$ и $K_p = K_c (RT)^{-2}$.

Подставляя константу равновесия в уравнения (5.19) и (5.23), получаем:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_p = -2{,}3RT\lg K_p, \qquad (5.27)$$

$$\Delta G^0_c = -RT\ln K_c = -2{,}3\ RT\lg K_c. \qquad (5.28)$$

При 298 К $\Delta G^0_{298} = -5{,}71\ \lg K_{p,298} = -2{,}48\ln K_{p,298}$. Уравнение (5.27) можно записать в виде:

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT). \qquad (5.29)$$

Рассчитав величину ΔG^0 химической реакции, можно определить константу химического равновесия.

Итак, константа химического равновесия может быть рассчитана, если известно стандартное значение энергии Гиббса. 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 соответственно стандартную энергию 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:

$$\ln K_p = -\Delta H^0/(RT) + \Delta S^0/R \qquad (5.30)$$

или

$$K_p = \exp(-\Delta H^0/RT)\exp(\Delta S^0/R). \qquad (5.31)$$

Если принять ΔH^0 и ΔS^0 независимыми от температуры, то производная логарифма константы равновесия по температуре будет равна:

$$(d\ln K_p / dT) = \Delta H^0 / (RT^2). \qquad (5.32)$$

Как видно из изобары равновесия (5.32), константа равновесия экзотермической реакции уменьшается, а эндотермической реакции возрастает с повышением температуры. С увеличением абсолютного значения энтальпии 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. Рассчитайте равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции:

$$aA + bB = dD$$

если исходные концентрации равны c_A, c_B и c_D.

Р е ш е н и е . Алгоритм расчета может быть следующим.

1. Константа равновесия реакции:

$$K_c = [D]^d / ([A]^a [B]^b)$$

может быть определена по уравнениям (5.26) и (5.27)

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT),$$

$$\Delta G^0_{x.p.} = d\,\Delta G^0_{f,D} - a\,\Delta G^0_{f,A} - b\,\Delta G_{f,B},$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{(d-a-b)}}$$

2. Принимаем, что в ходе реакции до состояния равновесия концентрация какого-либо вещества, например D, изменилась на x моль/л.

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 xa/d вещества A и xb/d вещества B.

4. Определим равновесные концентрации веществ.

Концентрация вещества D равна $[D] = c_D + x$,

вещества A равна $[A] = c_A - ax/d$,

вещества B равна $[B] = c_B - bx/d$.

5. Подставим полученные значения в выражение для закона действующих масс:

$$K_c = \frac{(c_D + x)^d}{(c_A - ax/d)^a (c_B - bx/d)^b}.$$

Решая данное уравнение, найдем значение x, затем равновесные концентрации веществ [A], [B] и [D].

Проиллюстрируем расчет на примере.

Пример. Вычислите равновесные концентрации веществ реакции $CO + H_2O(г) = CO_2 + H_2$ при 1023 К, если $K_c = 1$, а исходные концентрации $c_{CO} = 3$ моль / л, $c_{H_2O} = 3$ моль / л.

Р е ш е н и е . Так как концентрации продуктов реакции не указаны, то считаем, что они были равны нулю: $c_{CO_2} = 0, c_{H_2} = 0$.

1. Константа равновесия реакции (при $K_c = 1$ и $T = 1023$ К):

$$K_c = [CO_2][H_2]/[CO][H_2O]$$

2. Принимаем, что концентрация вещества CO_2 в ходе реакции увеличилась на x молей, соответственно $[CO_2] = 0 + x = x$.

По уравнению реакции на столько же увеличилась концентрация водорода $[H_2] = 0 + x = x$ и уменьшилась концентрация CO, т.е. $[CO] = 3 - x$ и $[H_2O] = 3 - x$.

3. Подставим равновесные концентрации в уравнение закона действующих масс:

$$K_c = 1 = x\,x / (3 - x)\,(3 - x).$$

Отсюда $9 - 6x + x^2 = x^2$, т.е. $x = 1{,}5$ моль/л.

Соответственно [CO] = 1,5 моль/л, $[H_2] = 1{,}5$ моль/л, $[H_2O] = 3 - x = 1{,}5$ моль/л, $[CO] = 3 - x = 1{,}5$ моль/л.

Если бы константа равновесия была неизвестна, то ее можно было вычислить из термодинамических данных реакции, т.е. по уравнениям (5.26) и (5.27):

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta\nu} \text{ и } K_p = \exp(-\Delta G^0/RT).$$

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 (обычно они равны нулю).

Итак, 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. изменяются равновесные концентрации 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 под влиянием внешних воздействий можно прогнозировать, применяя принцип Ле Шателье, названный в честь французского ученого: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается 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. Проиллюстрируем правило Ле Шателье на примере реакций получения водорода конверсией метана:

$$CH_4 + 2H_2O(г) = CO_2 + 4H_2$$

$$K_c = [CO_2]\,[H_2]^4 / [CH_4]\,[H_2O]^2$$

1. Влияние концентраций (парциальных давлений) компонентов системы. Если, например, в систему добавить метан, т.е. увеличить его концентрацию, то равновесие системы нарушается. При этом ускорится прямая реакция, что приведет 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 соотношение между ними, определяемое константой равновесия, оставалось постоянным. 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 числа молей газообразных веществ, т.е. в сторону уменьшения давления. Для рассматриваемой реакции увеличение давления должно смещать равновесие влево (слева $\Sigma\nu_i = 3$, справа $\Sigma\nu_i = 5$).

3. Влияние температуры. С увеличением температуры равновесие смещается в сторону эндотермическох реакций, т.е. реакций, протекание которых обеспечивает поглощение теплоты. Как указывалось ранее, повышение 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: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ($\Delta H < 0$) — в левую сторону.

Итак, принцип Ле Шателье позволяет прогнозировать влияние различных внешних воздействий на смещение равновесия.

Вопросы и задачи для самоконтроля

5.34. Определите температуру, при которой установится равновесие реакции получения аммиака $^1/_2\ N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3(г)$, принимая, что все газы находятся в стандартных состояниях ($\bar{p}_{N_2} = \bar{p}_{H_2} = \bar{p}_{NH_3} = 1$).

5.35. Определите константу равновесия реакции получения метанола из оксида углерода и водорода при 298 К

$$CO + 2H_2 = CH_3OH(ж)$$

5.36. Какие знаки и значения производных $\ln K_p$ по температуре будут в случае реакций при 298 К:

а) $CH_4 + 2H_2O(г) = CO_2 + 4H_2$

б) $2H_2 + O_2 = H_2O(г)$

5.37. Один из вредных компонентов двигателя внутреннего сгорания — оксид углерода. Его можно нейтрализовать окислением

$$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2$$

Если в системе установится равновесие, то какие внешние воздействия будут способствовать нейтрализации CO?

5.38. Углекислота H_2CO_3 способствует химическому разрушению (коррозии) металла. Она может быть удалена из воды путем разложения по реакции:

$$H_2CO_3(р) = CO_2 + H_2O(ж),\ (\Delta H > 0).$$

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 в молекулярной форме может быть представлена уравнением:

$$Na_2CO_3(р) + H_2O = NaOH + NaHCO_3$$

Если система находится в равновесии, то какие внешние воздействия вызовут увеличение концентрации щелочи?

РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

В пятой главе вы познакомились с химическим равновесием в гомогенных системах. Многие химические реакции протекают на границе раздела фаз, поэтому очень важно понимать закономерности химического равновесия в гетерогенных системах, 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, называются гетерогенными химическими реакциями. 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 равновесия при пароводяной конверсии углерода

$$C(к) + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2H_2$$

при восстановлении оксидов металлов водородом

$$MO(к) + H_2 \rightleftarrows M(к) + H_2O$$

или при термическом разложении карбоната кальция

$$CaCO_3(к) \rightleftarrows CaO(к) + CO_2$$

Как и для любого равновесия, условием гетерогенного химического равновесия является равенство энергии Гиббса реакции нулю [уравнение (5.17)], т.е. $\Delta G = 0$.

Значение 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 реакций к произведению равновесных концентраций (активностей) или парциальных давлений исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам соответственно продуктов реакций и исходных веществ.

Для указанных выше реакций константы гетерогенного химического равновесия выражаются с помощью следующих уравнений:

для пароводяной конверсии углерода

$$K_p = \frac{(p_{CO_2})_p (p_{H_2})^4_p}{(p_{H_2O})^2_p},$$

для восстановления металла

$$K_p = (p_{H_2O})_p \ / (p_{H_2})_p,$$

для термического разложения карбоната кальция

$$K_p = (p_{CO_2})_p.$$

Как видно, *в уравнения констант гетерогенного химического равновесия не входят никакие члены, относящиеся к твердым веществам, участвующим в прямой и обратной реакциях.*

Это правило является основной особенностью гетерогенного химического равновесия.

Так как прямая и обратная реакции протекают на одной и той же поверхности раздела фаз, то площадь поверхности раздела фаз также не входит в уравнение константы 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 (5.29)

$$K_p = \exp[-\Delta G^0 / (RT)].$$

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 сдвигается в направлении уменьшения числа молекул 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 зону в результате образования и разложения промежуточного газообразного вещества. Такие реакции называются транспортными. В общем виде транспортная реакция может быть записана уравнением

$$b\,\mathrm{B(к,ж)} + d\,\mathrm{D(г)} \xrightarrow[t_1,\text{зона } 1]{} l\,\mathrm{L(г)} + (m\,\mathrm{M(г)} + \ldots) \xrightarrow[t_2,\text{ зона } 2]{} b\,\mathrm{B(к,ж)} + d\,\mathrm{D(г)}$$

Процессы проводят в герметичных аппаратах или емкостях, имеющих две температурные зоны ($t_2 > t_1$). В результате реакции твердого или жидкого вещества B с газом D в зоне *1* при температуре t_1 образуются газообразные продукты реакции (L(г), M(г) и др.), которые транспортируются в зону *2*, где при температуре t_2 происходит их разложение на твердое (жидкое) вещество B и газообразное вещество D.

Приведем в качестве примера транспортную реакцию циркония с иодом

$$\mathrm{Zr(т)} + 2\,\mathrm{I_2(г)} \underset{t_2 = 1100 - 1200^\circ\mathrm{C}}{\overset{t_1 = 200 - 300^\circ\mathrm{C}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Zr\,I_4\ (г)}$$

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 используются для очистки металлов, получения металлических порошков, полупроводников, выращивания монокристаллов, нанесения покрытий.

Итак, 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.

Вопросы и задачи для самоконтроля

6.1. Напишите константу химического равновесия для реакции

$$MgO(к) + CO_2(г) \rightleftarrows MgCO_3(к), \qquad \Delta H < 0 .$$

Каким способом можно сместить химическое равновесие влево?

6.2. Константа химического равновесия гетерогенной реакции

$$Fe\,O(к) + CO(г) \rightleftarrows Fe(к) + CO_2(г)$$

при некоторой температуре равна 0,5. Чему равны равновесные концентрации CO и CO_2, если их начальные концентрации равны (моль/л): c (CO) = 0,05; c (CO_2) = 0,01 ?

6.3. Напишите уравнения транспортных реакций получения чистого алюминия и титана.

§ 6.2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Равновесие процесса перехода вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава называется 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 энергии Гиббса процесса нулю: $\Delta G = 0$.

Для фазового равновесия соблюдается принцип Ле Шателье. Соответственно 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 равновесия (химического и фазового) относится правило фаз, сформулированное Дж. Гиббсом в конце прошлого века. Согласно правилу фаз, числа степеней свободы С, фаз Ф, независимых компонентов К и внешних условий n, влияющих на равновесие, взаимосвязаны соотношением

$$C + Ф = K + n . \qquad (6.1)$$

Определение фазы было дано ранее (см. гл. 4). Компонентом называется химически однородная составная часть вещества, 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 и диоксида углерода состоит из трех компонентов и двух независимых компонентов, так как один из компонентов можно определить по реакции

$$C + CO_2 = 2\,CO$$

Числом степеней свободы С называется число внешних условий, которые можно изменять в определенных пределах 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

$$C = K + 2 - Ф . \qquad (6.2)$$

Фазовые диаграммы для однокомпонентных систем. Диаграммы, по которым можно определить условия устойчивости фаз и фазового равновесия, называются фазовыми диаграммами или диаграммами состояния. Для однокомпонентных систем правило фаз имеет вид

$$C = 3 - Ф \qquad (6.2\ а)$$

Как видно, однофазная система имеет две степени свободы и называется бивариантной. Двухфазная система имеет одну степень свободы и называется моновариантной, трехфазная система не имеет степеней свободы (С = 0) и называется инвариантной.

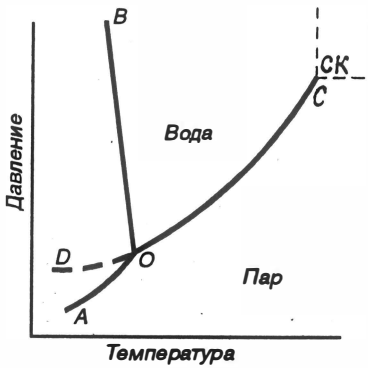


Рис. 6.1. Диаграмма состояния воды

В качестве примера на рис. 6.1 приведена фазовая диаграмма воды. Области, находящиеся между кривыми, являются однофазными областями (С = 2). Кривые соответствуют условиям равновесия между двумя фазами (С = 1). Кривая *OC* отражает равновесие процесса кипения. Кривая кипения оканчивается точкой *C*, которая называется критической. При температуре выше этой точки невозможно получить жидкую воду ни при каком давлении. Вода при температурах выше критической и давлении, выше критического, переходит в особое состояние, называемое сверхкритическим (СК). Свойства веществ в этом состоянии находятся между свойствами газа и жидкости. Например, вещества в сверхкритическом состоянии имеют очень низкую вязкость, высокие диффузионную активность и способность растворять многие вещества в твердом, жидком или газообразном видах. Критическая температура для воды, например, 647 К, для CO_2 — 304 К. Критическое давление для воды 21,8 МПа, для CO_2 — 7,3 МПа.

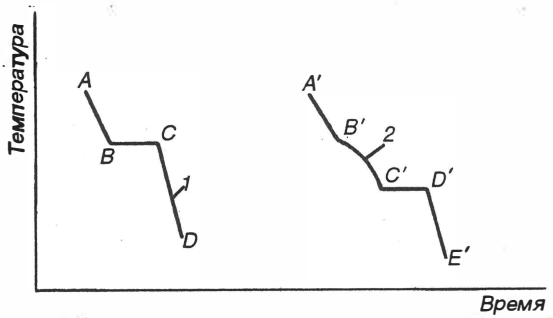
Кривая *OB* — это кривая плавления. При увеличении давления температура плавления несколько уменьшается, что обусловлено разрывом водородных связей при повышении давления. Для большинства веществ температура плавления немного возрастает с увеличением давления.

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 основные принципы метода, включая принципы непрерывности и соответствия. Согласно первому принципу, при непрерывном изменении параметров состояния системы (состав, температуры и др.) свойства ее фаз изменяются непрерывно. По второму принципу каждой фазе или совокупности фаз соответствует определенный геометрический образ на диаграмме (точка, линия, часть плоскости и т. д.).



Р и с . 6.2. Кривые охлаждения чистого вещества (*1*) и смеси двух веществ (*2*)

В методе физико-химического анализа широко используется изучение зависимости температуры плавления или кристаллизации от состава (диаграмма плавкости). Для построения диаграммы плавкости предварительно получают кривые охлаждения. Для этого охлаждают расплавы индивидуальных веществ и их смесей и наблюдают изменение температуры во времени (рис. 6.2). Переход чистых компонентов из расплавленного состояния в твердое происходит при определенной температуре — температуре плавления (отрезок *BC*, кривая *1*). 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' кривая *2*) до конечной (температура солидуса — точка C', кривая *2*). В точке C' (кривая *2*) составы жидкой и твердой фаз становятся одинаковыми, а температура кристаллизации постоянной. После завершения кристаллизации температура системы снова понижается.

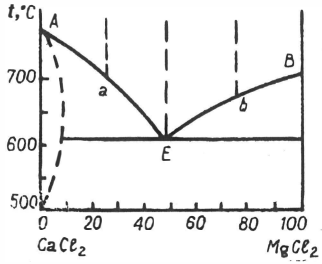
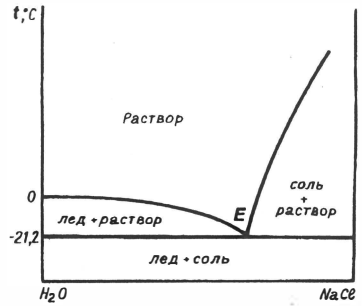


Рис. 6.3. Диаграмма плавкости системы $CaCl_2$ – $MgCl_2$



Р и с . 6.4. Диаграмма плавкости системы H_2O – NaCl

Таким образом, метод физико-химического анализа заключается в изучении зависимостей между свойствами двух и многокомпонентных систем и их параметрами. Широкое применение находят диаграммы зависимости температуры плавления от состава (диаграммы плавкости).

Диаграммы плавкости. Имеется большое число типов 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 (по гречески "легкоплавкий") ниже температуры плавления образующих ее компонентов. Как видно из рис. 6.3, температура плавления эвтектики $CaCl_2$ — $MgCl_2$, (масс. долей 51% $CaCl_2$), равная 611°С, ниже температуры плавления $MgCl_2$ (650°С) и $CaCl_2$ (772°С). В жидком состоянии $CaCl_2$ и $MgCl_2$ неограниченно растворимы друг в друге, в твердом состоянии $MgCl_2$ ограниченно (масс. долей 7—10%) растворим в $CaCl_2$, в то время как $CaCl_2$ практически нерастворим в $MgCl_2$.

Если охлаждать расплавленную смесь состава *a*, то при достижении точки *a* 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* образуется хлорид магния, а смесь обогащается хлоридом кальция. Диаграммы эвтектического типа характерны для многих двухкомпонентных систем, в частности для систем вода — соль (рис. 6.4). Эвтектическая

Рис. 6.5. Диаграмма плавкости сплава Cu –Ni

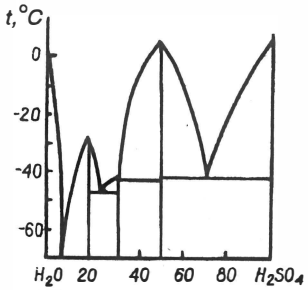


Рис. 6.6. Диаграмма плавкости системы H_2O –H_2SO_4

смесь воды и соли называется **криогидратом**. Температура замерзания многих криогидратов ниже температуры замерзания воды. Например температура плавления эвтектики H_2O — NaCl (масс. доли 23,4 % NaCl) –21,2° С. Поэтому соль (NaCl, KCl, $CaCl_2$ и др.) разбрасывают на дорогу в холодную погоду для предотвращения образования льда.

Если вещества образуют жидкие и твердые растворы, то температура затвердевания расплава (точка *a*) определенного состава выше температуры плавления твердого раствора (точка *b*) этого же состава (рис. 6.5). 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 как максимумы, отвечающие образованию химических соединений, так и минимумы, обусловленные образованием эвтектики (рис. 6.6).

Итак, фазовое равновесие подчиняется законам термодинамики и правилу фаз. Оно может быть охарактеризовано диаграммами состояния и диаграммами плавкости.

Вопросы и задачи для самоконтроля

6.4. Приведите примеры фазового равновесия.

6.5. Какое число степеней свободы имеет однофазная система, состоящая из твердого и жидкого CO_2?

6.6. В чем разница между паром и газом?

6.7. Что такое тройная точка?

6.8. Каким образом можно построить диаграмму плавкости?

§ 6.3. АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Поверхностная энергия. Как было показано в гл. 4, вещество в конденсированном состоянии обладает поверхностной энергией, обусловленной нескомпенсированностью силовых полей частиц на поверхности раздела фаз. Термин «поверхностная энергия» обычно используется 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 $м^2$) поверхностная энергия», называемая поверхностным натяжением, которое равно работе образования единицы площади раздела фаз (Дж/ $м^2$).

Обычно под поверхностной энергией понимается энергия Гиббса образования поверхности ΔG. Она равна произведению удельной поверхностной энергии σ на площадь поверхности раздела фаз S:

$$\Delta G = \sigma S. \qquad (6.3)$$

Удельная поверхностная энергия определяется природой того или иного 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

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0), \qquad (6.4)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение при температуре T_0; $\alpha \approx$ $\approx 0{,}1$ мДж/($м^2 \cdot$ 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 называется 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, называется адсорбентом, вещество которое может адсорбироваться — адсорбтивом, а уже адсорбированное вещество адсорбатом. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбцией.

Количественной мерой адсорбции является избыток адсорбированного вещества Г, который равен разности концентраций вещества в поверхностном слое и в объеме раствора. Единицей измерения адсорбции (Г) является моль/ м^2 или моль/ см^2.

В зависимости от природы сил взаимодействия адсорбирующегося вещества с адсорбентом различают физическую и химическую (хемосорбцию) адсорбцию. В первом случае при адсорбции возникают вандерваальсовы взаимодействия, во втором случае — химические связи.

Физическая адсорбция характеризуется относительно невысоким тепловым эффектом (ΔH_{298} = –(8 — 20) кДж/моль) и обратимостью. Хемосорбция протекает необратимо. Тепловой эффект хемосорбции близок к тепловому эффекту химических реакций.

Термодинамика адсорбции. Поскольку адсорбция протекает самопроизвольно, то энергия Гиббса адсорбции имеет отрицательное значение

$$\Delta G_{адс} < 0.$$

Как уже указывалось, тепловой эффект адсорбции также имеет отрицательное значение

$$\Delta H_{адс} < 0.$$

Так как 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, т. е.

$$\Delta S_{адс} < 0.$$

Отсюда следует, что с увеличением температуры энергия Гиббса системы возрастает, и при некоторой температуре $T_р$ наступает равновесие, когда скорость адсорбции равна скорости десорбции

$$A \underset{\text{десорбция}}{\overset{\text{адсорбция}}{\rightleftarrows}} A_{адс}$$

В этом случае $\Delta G_{адс} = 0$ и $T_р \Delta S_{адс} = \Delta H_{адс}$.

При $T > T_р$ равновесие сдвигается в сторону десорбции, т. е. при увеличении температуры адсорбция уменьшается. Таким образом, вещество можно адсорбировать при невысокой температуре и десорбировать при более высокой температуре.

Изотерма адсорбции. Зависимость адсорбции Г от равновесной концентрации c или равновесного парциального давления p при постоянной температуре называется изотермой адсорбции. Имеется несколько уравнений изотерм адсорбции, наиболее часто используются уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха. При выводе уравнения Лэнгмюра было сделано предположение, что поверхность адсорбента однородна и при максимальном заполнении образуется мономолекулярный слой. В этом случае уравнение адсорбции имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K_a c}{1 + K_a c} \qquad (6.5\ а)$$

или

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K_a p}{1 + K_a p}, \qquad (6.5\ б)$$

где Γ_∞ — адсорбция при максимальном заполнении; c — равновесная концентрация адсорбата; p — равновесное давление адсорбата; K_a — константа равновесия процесса адсорбции.

Отношение $\Gamma / \Gamma_\infty = \Theta$ *называется степенью заполнения поверхности адсорбатом.*

Соответственно уравнения (6.5 а) и (6.5 б) можно записать в виде

$$\Theta = \frac{K_a c}{1 + K_a c}, \qquad (6.6\ а)$$

$$\Theta = \frac{K_a p}{1 + K_a p}. \qquad (6.6\ б)$$

Графически изотерма адсорбции имеет вид, приведенный на рис. (6.7, *а*). Для нахождения значений постоянных Γ_∞ и K_a можно построить зависимость величины, обратной адсорбции $1/\Gamma$, от концентрации, которая будет выражена уравнением

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K_a c}. \qquad (6.7)$$

Графическое изображение изотермы по уравнению (6.7) приведено на рис. 6.7, *б*. На оси ординат отсекается отрезок, равный $1/\Gamma_\infty$, а $\operatorname{tg}\alpha = 1/(K_a\,\Gamma_\infty)$.

Анализируя уравнения (6.5 а) и (6.5 б), можно отметить, что при малых концентрациях или парциальных давлениях, когда $K_a c << 1$ или $K_a p << 1$, изотерма Лэнгмюра превращается в уравнение Генри

$$\Gamma = \Gamma_\infty\, K_a c\,, \qquad (6.8\ а)$$

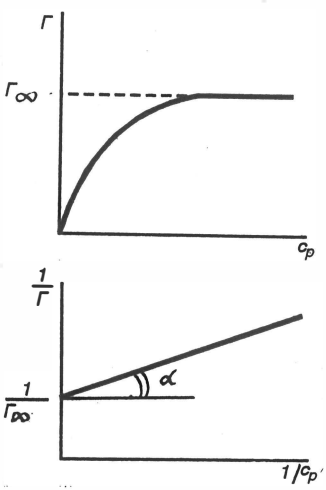
$$\Gamma = \Gamma_\infty\, K_a p\,. \qquad (6.8\ б)$$

При малых концентрациях и парциальных давлениях адсорбция пропорциональна концентрации или парциальному давлению. При высоких концентрациях, когда $K_a c >> 1$, достигается максимальное заполнение $\Gamma = \Gamma_\infty$.

Изотерма Лэнгмюра редко соблюдается в реальности, так как условия, заложенные при ее выводе, соблюдаются редко. Поэтому предложены другие уравнения, в которых используются несколько иные допущения. Г. Фрейндлих в 1906 г. предложил эмпирическое уравнение изотермы (уравнение Фрейндлиха)

$$\Gamma = K_\Phi p^n\,, \qquad (6.9)$$

где K_Φ и n — постоянные.



Р и с . 6.7. Изотерма Лэнгмюра в двух формах

Уравнение Фрейндлиха соблюдается при адсорбции некоторых веществ в области средних заполнений ($\Theta = 0{,}2 \div 0{,}8$).

Поверхностно-активные вещества. При адсорбции изменяются свойства поверхностного слоя, в частности, поверхностное натяжение. Адсорбирующиеся вещества могут понижать 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 вещества, имеющие неполярные гидрофобные углеводородные части ("хвосты") и полярные гидрофильные группы ("головы").

К полярным принадлежат группы

$$-COOH, -\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!\!<_{O-}, -OH, -SO_3, -NH_2$$

В качестве примера ПАВ можно привести молекулы валериановой кислоты $CH_3 - (CH_2)_3 - COOH$ и натриевой соли стеариновой кислоты, входящей в состав мыла $CH_3 - (CH_2)_{16} - COONa$.

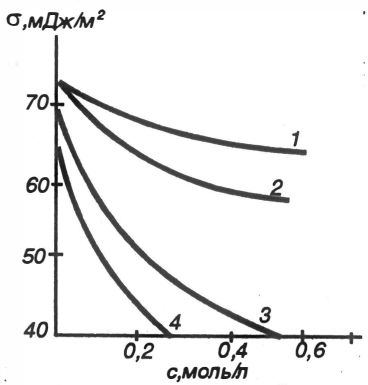


Рис. 6.8. Зависимость поверхностного натяжения σ карбоновых кислот от их концентрации:
1—муравьиная HCOOH; *2*—уксусная CH_3COOH; *3*— масляная C_3H_7COOH; *4*—валериановая C_4H_9COOH

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, 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 ПАВ (0,01 ÷ 0,1 масс. долей %) они значительно снижают поверхностное натяжение, например, у воды при 298 К от 72,8 до 25 мДж/ м^2. Поверхностная активность ПАВ возрастает с увеличением длины углеводородной части молекул и их концентрации (рис. 6.8).

Изменение поверхностного натяжения под действием ПАВ влияет на смачиваемость твердых тел жидкостью. Этот эффект используется 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 (волокна или металл) изменяется поверхностное натяжение воды на этих границах, 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 применяется 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/м^2 или моль/см^2).

В соответствии с изотермой адсорбции [см. уравнение (6.5б)] адсорбция растет с увеличением парциального давления газа и с уменьшением температуры. Адсорбция, отнесенная к единице массы, возрастает с увеличением площади поверхности адсорбента.

Адсорбенты обычно характеризуются удельной площадью поверхности, отнесенной к единице их объема или массы, которая возрастает при измельчении адсорбента или при образовании пористой структуры. При измельчении твердого тела площадь поверхности, отнесенная к единице объема S_v, обратно пропорциональна размеру полученных при измельчении частиц l

$$S_v = \frac{S}{V} = \frac{K}{l},$$

где K — постоянная, например, для частиц кубической формы $K = 6$.

Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбата. Наиболее распространенные адсорбенты, активированные угли, характеризуемые очень высокой удельной площадью поверхности (до 1000 м^2/г), хорошо адсорбируют малополярные газы и пары, имеющие высокую

температуру конденсации (Cl_2, SO_2, углеводороды, аммиак), но не адсорбируют высокополярные пары и газы (H_2O) и газы с низкой температурой конденсации (H_2, N_2, CO). Гидрофильный адсорбент силикагель (пористое твердое тело на основе кремниевой кислоты) хорошо сорбирует пары воды и другие полярные газы.

К особому классу адсорбентов относятся цеолиты, алюмосиликатные пористые вещества с каналами в виде трубок с диаметрами от 0,3 до 1,5 нм, в которые могут проникнуть только молекулы соответствующего размера. Цеолиты называют также молекулярными ситами, так как они обладают избирательной адсорбционной способностью.

По адсорбируемости на металлах газы можно расположить в ряд

$$O_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$$

причем наибольшей адсорбционной способностью обладают *d*-элементы IV — VIII 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 в 1785 г. Т.Е. Ловитцем (Россия). 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

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m}, \qquad (6.10)$$

где c_0 и c — концентрация адсорбата в растворе до и после адсорбции; 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 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 $\Delta H_{адс} < 0$. Однако могут быть исключения для некоторых узких пределов 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 Лэнгмюра (6.5а) и Фрейндлиха

$$a = K_{ф} c^{n}, \qquad (6.11)$$

где $K_{ф}$ и 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 стройматериалов, при осушке газов, при получении чистых веществ (например, кислорода из воздуха). В медицине адсорбционные методы используются 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. Ребиндер, Ю. Горюнов и Е. Щукин установили, что адсорбция ПАВ снижает энергию химических связей в поверхностном слое твердого тела и соответственно прочность последнего. Использование этого эффекта позволяет ускорить 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 называются методы, осуществляемые в потоке или из потока жидкости или газа. Хроматография 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 используются 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 адсорбентов 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 используются для разделения смесей газов и жидкостей, анализа компонентов, очистки газообразных и жидких веществ и в научных исследованиях.

Таким образом, вследствие нескомпенсированности 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 согласно изотерме адсорбции. Адсорбция — экзотермический процесс и уменьшается с увеличением температуры. Вследствие адсорбции некоторых веществ (поверхностно-активных веществ) уменьшается поверхностная энергия адсорбентов.

Вопросы для самоконтроля

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 Лэнгмюра степень заполнения поверхности адсорбента молекулами адсорбата, равновесная концентрация которого равна 10^{-1} моль/ л, а константа адсорбции $K_а$ равна 10^2 м^3/ 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 $K_ф$ и n, если экспериментально определена зависимость $a = f(c)$?

6.14. В чем основное отличие хроматографии от других адсорбционных процессов?

6.15. Какие вы знаете примеры применения адсорбции?

Глава седьмая

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Как было показано ранее, химическая термодинамика позволяет предсказать принципиальную возможность или невозможность самопроизвольного течения химических реакций, а также рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ. Однако, знание рассмотренных закономерностей еще недостаточно, чтобы предсказать реальную возможность химической реакции, определить скорость реакции и ее механизм, а также управлять процессом. Быстрота реакции зачастую не связана со значением ее энергии Гиббса. Например, термодинамическая вероятность реакции окисления водорода до воды

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O(ж), \qquad \Delta G^0_{298} = -237{,}2 \text{ кДж/моль}$$

значительно выше, чем вероятность реакции нейтрализации с образованием воды

$$H^+ + OH^- = H_2O(ж), \qquad \Delta G^0_{298} = -79{,}9 \text{ кДж/моль.}$$

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 называется реакция, протекающая 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. Так как отношение количества вещества к единице объема называется концентрацией c, то скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции во времени. Различают среднюю и мгновенную скорости реакции. Средняя скорость реакции равна:

$$\bar{v} = (c_2 - c_1)/(t_2 - t_1) = -\Delta c/\Delta t, \qquad (7.1)$$

где c_2 и c_1 — концентрации исходного вещества в момент времени t_2 и t_1.

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:

$$v = \pm dc/dt. \qquad (7.2)$$

Скорость реакции принимается всегда положительной, поэтому производная исходных концентраций берется со знаком минус, а продуктов реакции — со знаком плюс.

Из определения скорости реакции и анализа уравнения (7.2) следует, что скорость реакции в СИ имеет единицу измерения [моль · м$^{-3}$·с$^{-1}$], однако также используются и другие единицы измерения [моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$], [моль·см$^{-3}$·с$^{-1}$], [моль·см$^{-3}$·мин$^{-1}$].

В ходе реакции изменяются концентрации всех исходных веществ и продуктов реакции. Если у всех реагентов одинаковые стехиометрические коэффициенты, то изменения их концентраций (по модулю) во времени также одинаковы. Например, для реакции

$$CO + H_2O(г) = CO_2 + H_2$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = \frac{dc_{H_2}}{dt} = -\frac{dc_{CO}}{dt} = -\frac{dc_{H_2O}}{dt}.$$

Для реакций с различными стехиометрическими коэффициентами скорости изменения концентраций реагентов будут разными. Для реакции

$$bB + dD \rightarrow lL + mM$$

$$\frac{dc_L}{ldt} = \frac{dc_M}{mdt} = -\frac{dc_B}{bdt} = -\frac{dc_D}{ddt}.$$

Например, для реакции

$$CH_4 + 2H_2O(г) = CO_2 + 4H_2$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = +\frac{dc_{H_2}}{4dt} = -\frac{dc_{CH_4}}{dt} = -\frac{dc_{H_2O}}{2dt}.$$

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 расходуются 2 моль H_2O и об-

разуются 1 моль CO_2 и 4 моль 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, температура, 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. Соответственно скорость реакции повышается с увеличением концентраций реагирующих веществ. Скорость необратимой реакции

$$b\mathrm{B} + d\mathrm{D} \rightarrow l\mathrm{L} + m\mathrm{M}$$

равна

$$v = kc_{\mathrm{B}}^{n_B} c_{\mathrm{D}}^{n_D}, \qquad (7.3)$$

где k — константа скорости реакции; n_{B} и n_{D} — коэффициенты, называемые порядками реакции по веществам B и D. *Уравнение (7.3) называется 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 $c_{\mathrm{D}} = c_{\mathrm{B}} = 1$ (например, 1 моль/л) константа скорости реакции численно равна скорости реакции. Из этого же уравнения видно, что размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции, поскольку размерность скорости реакции для всех гомогенных реакций одинакова.

Например, для реакции диссоциации молекулы

$$\mathrm{A_2} \rightarrow 2\mathrm{A}$$

для которой

$$v = kc_{\mathrm{A_2}}, \quad (n_{\mathrm{A}} = 1),$$

единицу измерения константы скорости реакции можно определить, исходя из анализа размерностей: [моль · л$^{-1}$ · с$^{-1}$] = [x] [моль · л$^{-1}$]. Соответственно [x]=[с$^{-1}$].

Итак, скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, называемых порядками реакции по реагентам.

Порядок химической реакции. *Сумма порядков реакции по реагентам называется порядком реакции n:*

$$n = \sum n_i \quad , \tag{7.4}$$

где n_i — порядок реакции по *i*-реагенту.

Например, для уравнения (7.3)

$$n = n_D + n_B \; .$$

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:

$$n = \sum \nu_i \quad ,$$

где ν_i — коэффициент перед формулой *i*-вещества в уравнении реакции (стехиометрический коэффициент).

Например, если бы реакция:

$$bB + dD \rightarrow lL + mM$$

протекала в одну стадию, то $n_B=b$ и $n_D=d$ и соответственно $n=b+d$. *В этом случае кинетическое уравнение* для указанной реакции принимает вид

$$v = kc_B^b c_D^d \tag{7.5}$$

и называется законом действующих масс для химической кинетики.

Для реакции образования иодида водорода

$$H_2 + I_2\,(г) = 2HI(г)$$

$$v = kc_{H_2} c_{I_2} \quad , \qquad \text{т.е. } n = 1+1 = 2.$$

Однако в большинстве случаев реакции многостадийны. Для многостадийных реакций порядки реакции по реагентам, как правило, не совпадают с стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок реакции не равен сумме стехиометрических коэффициентов (см. §7.3). Соответственно в этом случае для расчета скорости реакции используют кинетическое уравнение (7.3), а не его частный случай — закон действующих масс для кинетики [см. уравнение (7.5)].

Наиболее часто встречаются реакции первого, второго, иногда — третьего порядков. Некоторые реакции имеют дробный порядок, например, 0,5 и 1,5. Реакции более высокого порядка, чем третий, неизвестны.

Итак, порядок простой (одностадийной) реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов, а сложной (многостадийной) реакции ниже этой суммы.

Скорость реакции первого порядка характеризуется кинетическим уравнением

$$v = kc \,. \qquad (7.6)$$

Первый порядок, например, имеют реакции диссоциации или разложения молекул:

$$H_2 \rightarrow 2H$$

$$2N_2O_5\,(г) \rightarrow 4NO_2\,(г) + O_2$$

$$CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

По уравнению (7.2)

$$v = -dc/dt \,.$$

Приравнивая уравнения (7.2) и (7.6) и разделяя переменные, получаем:

$$dc/c = -k dt \,.$$

Решение данного уравнения для начального условия $c_{t=0} = c_0$ приводит к выражению:

$$c = c_0\, e^{-kt} \,. \qquad (7.7)$$

Подставляя уравнение (7.7) в (7.6), найдем

$$v = kc_0\, e^{-kt} \,. \qquad (7.8)$$

Как видно, концентрация реагентов и скорость реакции первого порядка уменьшается во времени по экспоненциальному закону. Уравнение (7.7) можно записать в виде

$$\ln(c_0/c) = kt \,, \qquad (7.9\ а)$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt \,. \qquad (7.9\ б)$$

Преобразуя уравнение (7.9 а), найдем выражение для константы скорости реакции

$$k = \frac{\ln(c_0/c)}{t} \,. \qquad (7.10)$$

Так как $\ln(c_0/c)$ безразмерен, то константа скорости реакции первого порядка имеет единицу измерения обратного времени: $[с^{-1}]$.

Из графика изменения концентрации реагента во времени (рис.7.1, а) легко определяется константа скорости реакции:

$$\mathrm{tg}\alpha = k = \Delta \ln c / \Delta t \,.$$

В качестве критерия скорости реакции нередко *используется период полупревращения* (полураспада) $t_{1/2}$, *равный времени, в течение которого концентрация реагента уменьшается вдвое по сравнению с начальной концентрацией, т.е.* $c_{1/2} = c_0/2$. Подставляя $c=c_{1/2}=c_0/2$ и $t=t_{1/2}$ в уравнение (7.10) и, преобразуя его, получаем

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}. \qquad (7.11)$$

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 B и D подчиняется кинетическому уравнению:

$$v = kc_B c_D \ . \qquad (7.12)$$

Если $c_D = c_B$ или если реагируют одинаковые частицы, то

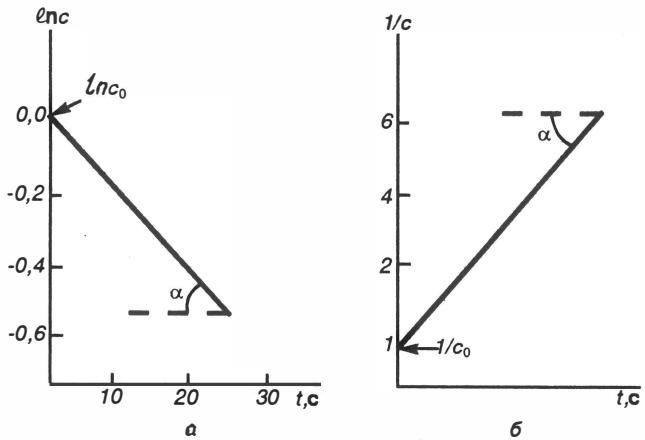
$$v = kc^2 \ . \qquad (7.13)$$

Второй порядок имеют, например, реакции разложения иодида водорода и диоксида азота

$$2HI = H_2 + I_2 \ , \quad 2NO_2 = 2NO + O_2$$

Как показывает анализ, характер изменения концентрации реагента во времени одинаков как для (7.12), так и (7.13), поэтому в дальнейшем будем рассматривать более простое уравнение (7.13). Используя уравнение (7.2) и разделяя переменные, получаем

$$dc/c^2 = -kdt \ .$$



Р и с . 7.1. Изменение концентраций исходных веществ во времени для реакций первого (*а*) и второго (*б*) порядков

Решение уравнения для начального условия $c_{t=0}=c_0$ имеет вид

$$\frac{1}{c}=\frac{1}{c_0}+kt \tag{7.14}$$

или

$$c=\frac{c_0}{1+kc_0t}. \tag{7.15}$$

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

$$k=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}\right). \tag{7.16}$$

Из анализа единиц измерения уравнения (7.16) c [моль·л$^{-1}$] и t[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*)

$$k=\mathrm{tg}\alpha=\frac{\Delta(1/c)}{\Delta t}.$$

Период полупревращения в данном случае уменьшается с ростом концентрации реагента.

$$t_{1/2}=1/kc_0\,. \tag{7.17}$$

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

$$\mathrm{A+B=AB}$$

$$v=\vec{v}-\overleftarrow{v}=\vec{k}\,c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}-\overleftarrow{k}\,c_{\mathrm{AB}}, \tag{7.18}$$

где $\vec{v}$ и $\overleftarrow{v}$ — скорости прямой и обратной реакций; $\vec{k}$ и $\overleftarrow{k}$ — константы скоростей прямой и обратной реакций.

По мере протекания реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а продуктов реакции — растут. При некоторых кон-

центрациях исходных веществ и продуктов реакции скорости прямой и обратной реакций становятся равными:

$$\vec{v} = \overleftarrow{v}\ ,\ v = 0\ . \qquad (7.19)$$

Уравнение (7.19) является кинетическим условием химического равновесия. С учетом уравнений (7.18) и (7.19) получаем:

$$\vec{k}\,[A][B] = \overleftarrow{k}\,[AB]$$

или

$$[AB]/[A][B] = \vec{k}\,/\,\overleftarrow{k}\ ,$$

где [A], [B] и [AB] — равновесные концентрации веществ A, B и AB. Левая и правая части уравнения равны константе равновесия

$$K_c = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[AB]}{[A][B]}. \qquad (7.20)$$

Уравнение (7.20) является выражением закона действующих масс [см. уравнение (5.25)].

Например, для реакции

$$H_2 + I_2 \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftarrows}} 2HI \qquad K_c = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Итак, для обратимых химических реакций необходимо учитывать скорость как прямых, так и обратных реакций. 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 первой особенностью кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции.* Если суммарная площадь поверхности равна S, то общая скорость гетерогенной реакции первого порядка описывается уравнением:

$$v = kcS\ , \qquad (7.21)$$

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 — [моль·с$^{-1}$], константы скорости реакции первого порядка — [м·с$^{-1}$]. *Если в реакции непосредственно участвует твердое вещество, то в кинетическое уравнение не входит его концентрация, так как она постоянна.* Роль твердого тела в кинетике отражается путем введения площади его поверхности, на которой идет реакция, в кинетическое уравнение. Например, кинетика гетерогенной реакции

$$CaO(к) + CO_2 = CaCO_3\,(к)$$

описывается уравнением:

$$v = kc_{CO_2}S.$$

Иногда важно знать *удельную скорость реакции, отнесенную к единице площади реакционной поверхности*, которая для реакции первого порядка описывается уравнением:

$$v_S = v/S = kc\ . \qquad (7.22)$$

В единицу измерения удельной скорости реакции входит единица измерения площади, например [моль·с$^{-1}$·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:

$$c = c_o - kt \quad \text{и} \quad v = v_o - kt.$$

Однако, большинство реакций имеет порядок, отличающийся от нулевого, нередко дробный порядок.

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 c_S:

$$v = kc_SS \qquad (7.23)$$

или

$$v_S = kc_S\ . \qquad (7.24)$$

Поэтому *скорость гетерогенной химической реакции зависит от скорости подвода реагента в зону химической реакции, что является второй 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 в этом слое $v_д$ в наиболее простом виде описывается уравнением

$$v_д = D(c_V - c_S)S/\delta \ , \qquad (7.25)$$

где D — коэффициент диффузии, $м^2 \cdot с^{-1}$; δ — толщина диффузионного слоя.

Коэффициент диффузии в основном зависит от температуры, а также от природы реагентов и среды. Толщина диффузионного слоя уменьшается при перемешивании, соответственно перемешивание увеличивает скорость подвода реагентов. Если скорость диффузии ниже скорости реакции $v_д \ll v$, то процесс лимитируется диффузией. Если скорость диффузии достаточно высока $v_д \gg v$, то говорят о кинетическом контроле, т.е. процесс лимитируется собственно химической реакцией. Если $v_д$ и v соизмеримы, то говорят о смешанном контроле. Реальная скорость реакции определяется с учетом уравнений (7.23) и (7.25). При стационарном состоянии $v_д = v$.

Кинетика гетерогенных химических реакций существенно осложняется, если в ходе реакции изменяется состояние поверхности, например, образуется новая фаза:

$$Ni + {}^1/_2O_2 \rightarrow NiO$$

Скорость обратимых гетерогенных, как и гомогенных, реакций зависит от скоростей прямой $\vec{v}$ и обратной $\overleftarrow{v}$ реакций

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} \ .$$

Константа равновесия гетерогенной химической реакции также равна отношению констант скоростей прямых и обратных реакций

$$K_C = \vec{k} / \overleftarrow{k} \quad \text{или} \quad K_P = \vec{k} / \overleftarrow{k} \ .$$

Количественной характеристикой реакций, в которых участвуют только твердые фазы (твердофазных реакций), служит степень превращения α

$$\alpha = N_i / N_{i,исх},$$

где N_i и $N_{i,исх}$ — число молей i-го реагента соответственно к моменту времени t и в исходной системе.

Скорость твердофазной реакции к $V_{т.ф.р}$ определяется уравнением

$$V_{т.ф.р} = d\alpha/dt.$$

Она в основном определяется скоростью диффузии реагентов.

Итак, общая скорость необратимой гетерогенной химической реакции зависит, а удельная скорость реакции не зависит от площади реакционной поверхности. На скорость гетерогенной химической реакции влияют процессы переноса реагентов в зону реакции. Скорость обратимой реакции определяется разностью скоростей прямой и обратных реакций.

Вопросы и задачи для самоконтроля

7.1. В результате химических реакций за 30 с израсходованы в реакционном пространстве объемом 1 л следующие массы веществ: а) H_2 — 2 г; б) CO — 19 г; в) SO_3 — 20 г. Какая из этих реакций протекает быстрее?

7.2. Определите единицу измерения константы скорости реакции, для которой $v = kc^2_A c_B$.

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$^{-1}\cdot$л$\cdot$с$^{-1}$.

7.4. Скорость реакции $A+3B=AB_3$ определяется уравнением $v = kc_A c_B$. Определите порядок реакции. Как вы думаете, эта реакция протекает в одну или несколько стадий?

7.5. В водоем со сточными водами попал гербицид, начальная его концентрация в водоеме составила 10^{-4} моль/л. Определите период полупревращения гербицида при взаимодействии его с компонентами среды, и изменение его концентрации 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 предложена реакция его окисления

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

Реакция подчиняется уравнению второго порядка. Если концентрации O_2 и H_2S равны 10^{-4} моль/л, а константа скорости реакции составляет 10^{-4} моль$\cdot$л$\cdot$с$^{-1}$, то каковы начальная скорость реакции и период полупревращения?

7.7. Рассчитайте константу скорости гетерогенной химической реакции первого порядка, принимая скорость реакции 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 298 К равны соответственно 10^{-5}с$^{-1}$ и 10^{-9}с$^{-1}$.

Рассчитайте стандартную энергию 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

$$v_2 = v_1 \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \qquad (7.26)$$

где v_2 и v_1 — скорости реакции при температурах T_2 и T_1, γ — коэффициент, значение которого для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической реакции ($\gamma_{энд} > \gamma_{экз}$). Для многих реакций γ лежит в пределах 2–4.

Уравнение (7.26) можно использовать лишь для ориентировочных расчетов, так как их точность не очень высока.

Уравнение Аррениуса. В 1889 г. шведский ученый С.Аррениус на основании экспериментов вывел уравнение, которое названо его именем

$$k = k_0 e^{(-E_a/RT)}, \qquad (7.27\text{ а})$$

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 лежат в пределах 40–400 кДж/моль.

Если при изменении температуры концентрация реагентов остается постоянной, то зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением

$$v = v_0 \exp[-E_a/(RT)],$$

где $v_0 = v$ при $E_a = 0$.

Уравнение (7.27 а) можно представить в виде

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT \qquad (7.28\text{а})$$

или

$$\lg k = \lg k_0 - E_a/(2{,}3RT) = B - E_a/(2{,}3RT). \qquad (7.28\text{б})$$

Графическое изображение уравнения (7.28б) приведено на рис.7.2. Как видно из уравнения (7.28б) и рис.7.2

$$E_a/(2{,}3RT) = \operatorname{tg}\alpha = \Delta\lg k/\Delta(1/T).$$

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

$$\lg(k_2/k_1) = \frac{E_a}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (7.29\text{ а})$$

или

$$\ln(k_2/k_1) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (7.29\text{ б})$$

По уравнениям (7.29 а,б) можно рассчитать отношение констант скорости реакции при двух температурах, если известно E_a, или энергию активации E_a, если известно соотношение констант скоростей реакции при двух температурах.

Аналогичное уравнение можно вывести и из скоростей реакции:

$$\ln(v_2 / v_1) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (7.30)$$

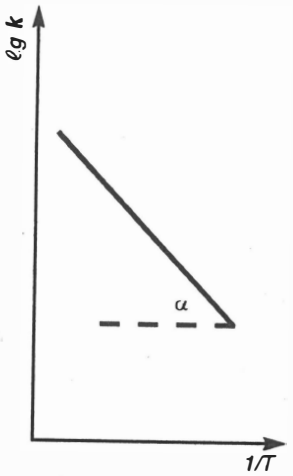


Рис. 7.2. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры по уравнению Аррениуса

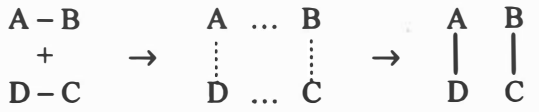
Итак, константа скорости реакции (а при постоянных концентрациях и скорость реакции) возрастает с увеличением температуры по экспоненциальному закону. В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости реакции уменьшается с ростом энергии активации. Из уравнения Аррениуса также следует, что чем 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 ранее, 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.

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

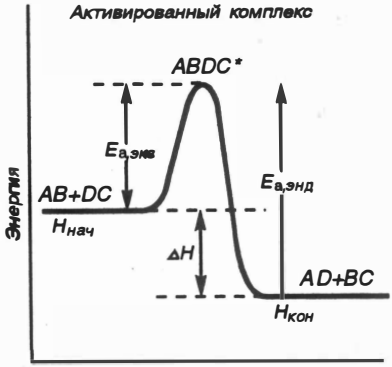
$$AB + DC = AD + BC$$

можно представить схемой

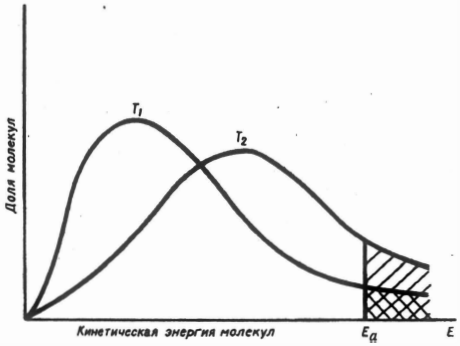


В активированном комплексе старые связи еще не разорваны, но уже ослаблены, новые связи наметились, но еще не образовались. Время существования его невелико (порядка 10^{-14} — 10^{-11}с). При распаде комплекса образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества. Для образования переходного комплекса необходима энергия. Система в переходном состоянии имеет более высокую энергию, чем в исходном ($H_{нач}$) и конечном ($H_{кон}$) состояниях (рис.7.3).

Энергия, необходимая для перехода вещества в состояние активированного комплекса, называется энергией активации. Возможность образования активированного комплекса, а соответственно и химического взаимодействия, определяется энергией молекул. Молекула, энергия которой достаточна для образования активированного комплекса, называется активной. Доля их в системе зависит от температуры. Как было показано в гл. 4, частицы распределяются по энергиям по сложной кривой 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, соответственно растет доля молекул,



Р и с . 7.3. Энергетическая диаграмма хода реакции с образованием активированного комплекса



Р и с . 7.4. Распределение молекул по энергиям при двух температурах ($T_2 > T_1$)

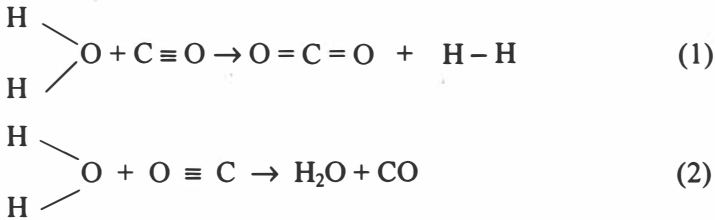
способных к активным столкновениям с образованием активированного комплекса, т.е. происходит ускорение реакции. Чем выше энергия активации, тем очевидно, меньше доля частиц, способных к активному взаимодействию. Экзотермические реакции протекают с меньшей энергией активации, чем эндотермические (см. 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 энергия Гиббса реакций окисления этих веществ ниже нуля ($\Delta G<0$).

При высоких температурах доля активных частиц достаточно велика и реакции идут быстро. Например, при температурах 10000 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 NO из воздуха, гидразина N_2H_4, получения тугоплавких элементов, диоксида циркония, водорода, некоторых экзотических соединений, например, N_2F_4, TiN. В то же время при очень низких температурах химические реакции протекают очень медленно. Однако для некоторых реакций (например, полимеризации некоторых мономеров) обнаружено отклонение от закона Аррениуса в области сверхнизких температур (ниже температуры кипения азота –77 К) (В.И.Гольданский и др.), заключающееся в независимости скорости реакции от температуры в этих условиях. Скорость таких реакций при сверхнизких температурах выше по сравнению со скоростями реакций, рассчитанными по уравнению Аррениуса. *Область химии, изучающая химические реакции при сверхнизких температурах, называют криохимией.* Криохимические реакции, например, позволяют получить вещества высокой чистоты.

Итак, энергия активации — это энергия, необходимая для перехода частиц в состояние активированного комплекса. Частицы, энергия которых равна или выше энергии активации, называются а к т и в н ы м и . С ростом температуры растет доля этих 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 реак-

ции. 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. Имеется еще одно условие протекания реакции — определенная ориентация молекул, благоприятствующая перераспределению электронной плотности. Например, при взаимодействии CO и H_2O возможна их различная ориентация относительно друг друга:



$$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ \quad O + C \equiv O \rightarrow O = C = O \; + \; H - H \\ \diagup \\ H \end{matrix} \qquad (1)$$

$$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ \quad O \; + \; O \equiv C \; \rightarrow \; H_2O + CO \\ \diagup \\ H \end{matrix} \qquad (2)$$

В первом случае ориентация молекул благоприятствует, а во втором — препятствует осуществлению реакции. Поэтому предэкспоненциальный множитель k_0 включает в себя фактор ориентации молекул (вероятностный фактор) $P_{ор}$:

$$k_0 = zP_{ор} . \qquad (7.30)$$

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.

Вопросы и задачи для самоконтроля

7.9. Определите коэффициент γ для реакции, скорость которой увеличилась в 32 раза при увеличении температуры на 50 К.

7.10. Энергия активации разложения NO_2

$$2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$$

равна 111 кДж/моль. Во сколько раз увеличится константа скорости реакции при повышении температуры с 300 до 400 К?

7.11. Определите энергию активации реакции, константа скорости которой увеличилась в 10^5 раз при повышении температуры с 330 до 400 К.

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) $^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO$

б) $^1/_2N_2 + O_2 = NO_2$

в) $H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$

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. Для какой из двух реакций выше вероятностный фактор $P_{ор}$

а) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

б) $2CO + O_2 = 2CO_2$

§7.3. МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Основные понятия. Рассмотренные выше зависимости скорости реакций от концентрации реагирующих веществ и температуры позволяют рассчитывать скорости многих практически важных реакций, как протекающих в природных условиях, так и в тех или иных реакторах, аппаратах и устройствах. Знание кинетических уравнений 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 подразделить на простые и сложные. Простые реакции протекают в одну стадию и называются одностадийными. 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, называется ее молекулярностью.* Чаще всего встречаются мономолекулярные и бимолекулярные реакции. Реакции с молекулярностью больше трех неизвестны.

Одностадийные реакции. Относительно небольшое число реакций протекает в одну стадию. К одностадийным реакциям, например, относятся:

реакции диссоциаци

$$H_2 \rightarrow 2H, \qquad Cl_2 \rightarrow 2Cl, \qquad 2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

взаимодействие иода и водорода

$$I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$$

взаимодействие моноксида азота с водородом и озоном

$$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$
$$NO + O_3 = NO_2 + O_2$$

Одностадийные реакции, как и сложные реакции, протекают, как правило через образование активированного комплекса (см. §7.2). Для одностадийных реакций порядок реакций 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 относятся реакции, протекающие последовательно через несколько стадий, или параллельно. Большинство реакций являются многостадийными. Например, реакция

$$2A + 3B = A_2B_3$$

может идти через стадии:

$$A + B = AB \quad (1)$$
$$A + AB = A_2B \quad (2)$$
$$A_2B + 2B = A_2B_3 \quad (3)$$

$$2A + 3B = A_2B_3$$

Если одна из этих стадий протекает значительно медленнее других, то эта стадия будет определять скорость всего процесса, и ее называют л и м и т и р у ю щ е й (скоростьопределяющей) стадией. Скорость всей реакции будет определяться скоростью лимитирующей стадии. Например, если лимитирующей будет стадия (1), то скорость этой стадии и соответственно всей реакции будет равна

$$v = kc_Ac_B .$$

В данном случае n=1+1=2 , т.е. порядок реакции меньше суммы стехиометрических коэффициентов ($\sum \nu_i$ =5). Обычно лимитирующая стадия записывается как необратимая реакция, а другие стадии как обратимые реакции. Например, реакция разложения пентаоксида азота N_2O_5

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

протекает через следующие стадии

$$N_2O_5 \rightleftarrows NO_2 + NO_3 \text{ (быстрая стадия)}$$
$$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO + O_2 \text{ (медленная стадия)}$$
$$NO + NO_3 \rightleftarrows 2NO_2 \text{ (быстрая стадия)}$$

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 соответственно скорость всей реакции. Например, определив концентрацию интермедиатов (NO_2 и NO_3), получим, что скорость второй стадии и соответственно скорости всей рассматриваемой реакции равна

$$v = k c_{N_2O_5} .$$

Как видно, порядок этой реакции (первый) меньше суммы стехиометрических коэффициентов (2). Порядок реакции (1) отличается от молекулярности второй и третьей стадий (2).

Реакция взаимодействия хлора с хлороформом

$$Cl_2(г) + CHCl_3(г) = HCl(г) + CCl_4(г)$$

имеет дробный порядок (1,5)

$$v = k c_{Cl_2}^{1/2} c_{CHCl_3} ,$$

так как протекает по следующему механизму

$$Cl_2(г) \rightleftarrows 2Cl(г) \quad \text{(быстрая стадия)}$$

$$Cl(г) + CHCl_3(г) \rightarrow CCl_3(г) + HCl(г) \quad \text{(медленная стадия)}$$

$$Cl(г) + CCl_3(г) \rightleftarrows CCl_4(г) \quad \text{(быстрая стадия)}$$

Вторая стадия является лимитирующей, ее скорость определяет скорость всей реакции. Определим зависимость концентрации интермедиата Cl(г) от концентрации Cl_2, которую можно выразить уравнением

$$c_{Cl} = k_1 c_{Cl_2}^{1/2} ,$$

и подставив концентрацию Cl(г) в уравнение скорости второй стадии реакции v_2 найдем кинетическое уравнение всей реакции

$$v = v_2 = k_2 c_{Cl} \; c_{CHCl_3} = k_2 k_1 c_{Cl_2}^{1/2} C_{CHCl_3} = k c_{Cl_2}^{1/2} c_{CHCl_3} .$$

Некоторые реакции протекают по параллельным путям, например:

$$A + B \begin{cases} \rightarrow D \\ \rightarrow E \end{cases}$$

Реакция разложения гидразина может идти по двум параллельным путям

$$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2$$
$$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$$

В этом случае рассчитывается скорость реакции по тому и другому пути и суммируется скорость уменьшения концентрации исходного реагента, в данном случае гидразина. Если с одним и тем же реагентом одновременно взаимодействуют два или более веществ, то такие реакции называются с о п р я ж е н н ы м и, например

$$A + B \rightarrow AB$$
$$A + D \rightarrow AD$$

В некоторых случаях сопряжение реакций может вызывать их ускорение. Ускорение может быть вызвано образованием интермедиатов в ходе одной из реакций, которая ускоряет другую реакцию. Например, реакция $HBrO_3$ с $HAsO_2$ ускоряется при одновременном протекании реакции $HBrO_3$+HBr вследствие образования интермедиатов HBrO и $HBrO_2$, окисляющих $HAsO_2$. Сопряжение реакций может влиять на термодинамику процессов. Например, если для реакций

$$A + B \rightarrow AB, \quad \Delta G_1 > 0,$$
$$A + D \rightarrow AD, \quad \Delta G_2 < 0$$

$|\Delta G_2|$ будет больше $|\Delta G_1|$, то в этих условиях становится возможным протекание первой реакции, так как энергия Гиббса суммарной реакции будет ниже нуля

$$2A + B + D = AB + AD, \qquad \Delta G < 0.$$

Многие биохимические реакции в организме протекают по механизму сопряженных химических реакций.

Колебательные реакции. В последние годы уделяется большое внимание *периодическим процесса, характеризующимся колебаниями концентраций некоторых промежуточных соединений и соответственно скоростей превращения (колебательным реакциям).* Примером такой реакции может служить открытое Б.П. Белоусовым взаимодействие лимонной кислоты с броматом, ускоряемое ионами церия. Раствор регулярно изменяет окраску от бесцветной (Се III) к желтой (Се IV) и обратно. Эти процессы объясняются 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. Некоторые свободные радикалы являются стабильными 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, поставленной рядом с химическими символами, например, $Cl^{\bullet}$, $O^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$, $HS^{\bullet}$.

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 взаимодействия хлора и водорода может начинаться в результате воздействия света на молекулы хлора с образованием свободных атомов хлора:

$$Cl\boxed{\uparrow\downarrow}\ Cl \xrightarrow{h\nu} Cl\boxed{\uparrow} + Cl\boxed{\downarrow} \quad \text{или} \quad Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

Потребление энергии на инициирование в цепных реакциях невелико, так как активируются не все молекулы, а только небольшая их доля.

В 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 интемедиатов-радикалов. Например:

$$Cl^{\bullet} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\bullet}$$
$$H^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\bullet}$$

Как видно, в процессе реакции радикалы воспроизводятся и цепная реакция продолжается, т.е. реакция протекает через цепь последовательных стадий, в которых зарождаются и реагируют свободные радикалы. Свободные радикалы весьма реакционноактивны. И энергия активации цепных реакций невелика (0—40 кДж/моль). Например, энергия активации реакции

$$H^{\bullet} + Cl_2 = HCl + Cl^{\bullet}$$

составляет всего 8 кДж/моль, т.е. на 1—1,5 порядка ниже энергии активации большинства химических реакций. Поэтому цепные реакции протекают быстрее обычных.

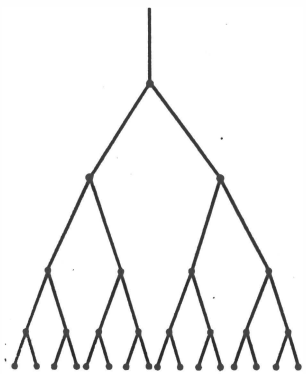
Третьей стадией цепной реакции является обрыв цепи. В результате взаимодействия радикалов на стенках сосудов или на инертных молекулах образуются нейтральные молекулы, например:

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} = H_2$$
$$Cl^{\bullet} + H^{\bullet} = HCl$$

Этим объясняется влияние объема и природы сосуда, инертных примесей и других факторов, влияющих на скорость цепных реакций.

Таким образом, цепные реакции идут через стадии: зарождение (инициирование), рост и обрыв цепи. Вследствие образования 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 реакции называются разветвленными. Вследствие увеличения числа радикалов скорость реакции возрастает лавинообразно и может завершиться взрывом. Например, взрыв гремучего газа протекает по схеме:



Р и с . 7.5. Схема реакции с разветвленными цепями

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet} \text{ зарождение цепи}$$
$$HO^{\bullet} + H_2 \rightarrow H^{\bullet} + H_2O \text{ рост цепи}$$
$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + O^{\bullet} \text{ разветвление цепи}$$
$$O^{\bullet} + H_2 \rightarrow H^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

Затем возникшие радикалы вызывают удвоение новых радикалов, скорость реакции резко возрастает и в конце концов происходит взрыв.

Цепные реакции в природе и в технике. По мере изучения цепных реакций выяснилось, что они не представляют собой исключение из правил, а встречаются довольно часто. По цепному механизму протекают многие реакции в атмосфере (см.§7.4 и 15.2).

К цепным реакциям относится и горение топлива, т.е. реакция с кислородом, протекающая с выделением теплоты и со световым излучением. 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, окисления, галогенирования, высокотемпературного разложения углеводородов и др.

Вопросы и задачи для самоконтроля

7.15. Напишите кинетическое уравнение реакции

$$NO_2 + CO = NO + CO_2$$

протекающей через две последовательные стадии

$$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO \quad \text{(медленная стадия)}$$

$$NO_3 + CO \rightleftarrows NO_2 + CO_2 \quad \text{(быстрая стадия)}$$

7.16. Реакция $I_2(г) = 2I(г)$ протекает в одну стадию. Напишите кинетическое уравнение реакции. Каковы молекулярность и порядок этой реакции?

7.17. Реакция $2NO_2 = 2NO + O_2$ протекает в одну стадию. Напишите кинетическое уравнение реакции. Каковы молекулярность и порядок этой реакции?

7.18. Приведите схему протекания реакции

$$H_2 + Br_2(г) = 2HBr(г)$$

принимая цепной механизм процесса.

7.19. Какие вы знаете реакции, заканчивающиеся взрывом? Можно ли их отнести к разветвленным цепным реакциям?

§7.4. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Основные понятия. *Процессы, протекающие под воздействием света, получили название фотохимических, а раздел химии, изучающий эти процессы, называется фотохимией.* Под воздействием квантов света $h\nu$ (h — постоянная Планка, ν — частота излучения) молекулы становятся возбужденными, т.е. активными и вступают в химическое взаимодействие. Кроме того, под воздействием 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 в 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

$$6CO_2 + 6H_2O \overset{h\nu}{=} C_6H_{12}O_6 + 6O_2\,, \qquad \Delta H^0_{298} = 2815 \text{ кДж}\,.$$

Согласно второму закону фотохимии (А.Эйнштейн) каждый поглощенный фотон вызывает первичное изменение одной молекулы. *Число молекул, прореагировавших при поглощении одного кванта света, называется 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

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow[250\text{–}320\text{ нм}]{h\nu} \text{CO + другие продукты}$$

Квантовый выход может быть ниже единицы из–за протекания параллельных фотопроцессов или обратных химических самопроизвольных реакций. В цепных реакциях с фотохимическим инициированием квантовый выход реакции очень велик (до 10б), 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 воздействием света галогениды серебра разлагаются :

$$2AgBr \xrightarrow{2h\nu} 2Ag + Br_2$$

В настоящее время все больше используются несеребряные фотографические материалы, например, соединения железа, хрома, диазония, некоторые полимеры.

Под воздействием света происходят также фотохромные процессы, при которых изменяется цвет соединения. К фотохромным соединениям относятся жидкие растворы и полимерные пленки, содер-

жащие фталоцианины металлов, полициклические углеводороды и др.; стекла с микрокристаллами галогенидов серебра; кристаллы галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов с добавками CaF_2/La, $SrTiO_3$/Ni; оксид вольфрама и др. Фотохромные материалы применяются в светофильтрах, в лазерах, в устройствах для регистрации, индикации и обработки оптической информации.

Фотохимические процессы используются для синтеза различных соединений, например производных циклобутана, циклогексана, 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:

$$O_2(г) + h\nu = 2O(г),\ \Delta H^0_{298} = 495\ кДж/моль\ (8{,}2\cdot 10^{-19}\ Дж/молекула) .$$

Энергией $8{,}2\cdot 10^{-19}$ Дж/молекула обладают фотоны с длиной волны

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{3\cdot 10^8 м/с \cdot 6{,}6\cdot 10^{-34} Дж\cdot с}{8{,}22\cdot 10^{-19} Дж} = 241\ нм .$$

Как видно, фотодиссоциация кислорода происходит при поглощении коротковолнового (ультрафиолетового) излучения (λ<241 нм). Кроме фотодиссоциации кислорода, также происходит ионизация газов

$$N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e$$
$$NO + h\nu \rightarrow NO^+ + e$$
$$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^+ + e$$

Ионизация газов приводит к появлению плазмы в верхних слоях атмосферы, которая обусловливает распространение радиоволн.

Как показывают расчеты, фотоионизация указанных газов возможна при поглощении фотонов с длиной волн 130—80 нм и ниже.

Образующиеся ионы затем рекомбинируют с образованием атомов

$$N_2^+ + e \rightarrow 2N$$
$$O_2^+ + e \rightarrow 2O$$
$$NO^+ + e \rightarrow N + O$$

Кроме того, идут реакции переноса заряда и обмена, например:

$$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$$
$$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$$

В верхних слоях атмосферы наиболее распространены атомарные кислород и азот и ионы NO^+.

Рассмотренные выше реакции имеют огромное значения для жизни на Земле, так как в результате их протекания поглощается значительная часть губительных для всего живого коротковолновых солнечных лучей. Однако, часть коротковолнового излучения проходит через этот слой и поглощается низлежащим озоновым слоем.

Озоновый слой образуется в основном по реакциям

$$O_2 + O = O_3^*$$
$$O_3^* + O_2 = O_3 + O_2^* \quad \text{или} \quad O_3^* + N_2 = O_3 + N_2^*$$

Скорость образования озона максимальна на высоте 30–50 км. Озон, в свою очередь, поглощает коротковолновое излучение и при этом диссоциирует

$$O_3 + h\nu = O_2 + O$$

Этот процесс фотодиссоциации озона исключительно важен, так как иначе коротковолновые лучи попадали бы на землю. Растения и животные погибают под воздействием такого излучения. Однако, озон может разлагаться также при взаимодействии с некоторыми газами и прежде всего с оксидами азота и водородом:

$$O_3 + NO = NO_2 + O_2$$
$$NO_2 + O = NO + O_2$$
$$\overline{O_3 + O \rightarrow 2O_2}$$

---

* Знак * означает, что частица находится в возбужденном состоянии.

Как видно, оксиды азота при этом не расходуются, играя роль катализаторов процесса (см.§7.5). Под воздействием водорода озон восстанавливается до дикислорода и воды:

$$O_3 + 2H = O_2 + H_2O$$

Указанные процессы являются природными процессами, в результате которых установилось равновесие, обеспечивающее определенную концентрацию озона в атмосфере (или определенную толщину озонового слоя). Однако, в последние годы обнаружены так называемые *озонные дыры*, т.е. области с пониженной концентрацией озона или с пониженной толщиной озонного слоя. Многие ученые связывают появление озонных "дыр" с деятельностью человека и прежде всего с неблагоприятным воздействием антропогенных* хлорфторметанов (фреонов), а также антропогенного оксида азота. Хлорфторметаны оказывают неблагоприятное воздействие на озоновый слой из–за их фотолиза

$$CF_xCl_{4-x}\,(г) + h\nu = CF_x\,Cl_{3-x}(г) + Cl(г)$$

Образующийся хлор ускоряет разложение O_3:

$$O_3 + Cl = ClO + O_2$$
$$ClO = Cl + O$$
$$O_3 = O_2 + O$$

Как видно, газообразный 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 выше 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:

$$SO_2(г) + h\nu + O_2 = SO_3(г) + O(г)$$

Образующийся триоксид серы реагирует с H_2O с образованием H_2SO_4:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

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:

---

* Антропогенные вещества — это продукты деятельности человека.

$$NO_2(г) + h\nu = NO(г) + O(г), \qquad \Delta H^0_{298} = 304 \text{ кДж/моль}.$$

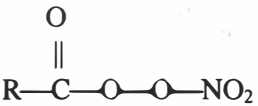
Образующийся атомарный кислород взаимодействует с молекулярным кислородом с образованием озона

$$O_2(г) + O(г) = O_3(г)$$

Кроме того происходит возбуждение кислорода (см. § 12.6), который реагирует со стабильным O_2: $O_2 + O_2^* \rightarrow O_3 + O$.

Таким образом, 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 выше соединения являются составными частями фотохимического смога, возникающего в крупных городах (см. гл. 15).

Итак, под воздействием света могут протекать реакции, характеризуемые положительным значением энергии Гиббса. Световое излучение, вызывая образование свободных радикалов, также 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.

Вопросы и задачи для самоконтроля

7.20. Может ли при обычных условиях протекать реакция

$$^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO$$

Известно, что в верхних слоях атмосферы образуется оксид азота NO. Как вы можете объяснить образование NO?

7.21. Рассчитайте длину волны солнечного излучения, которое может вызывать фотодиссоциацию озона:

$$O_3(г) + h\nu = O_2(г) + O(г)$$

7.22. Рассчитайте длину волны солнечного излучения, которое может вызвать фотодиссоциацию воды при 298 К

$$H_2O(г) + h\nu = 2H(г) + O(г)$$

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, т.е. веществ, которые ускоряют химические реакции, но не испытывают химические превращения в их результате. Явление изменения скорости реакции под воздействием катализаторов называется катализом.*

Кроме способности ускорять реакции, многие катализаторы обладают селективностью (избирательностью). Под влиянием катализаторов реакции могут протекать избирательно, т.е. с увеличением выхода определенных продуктов. Например, этанол в присутствии оксидов алюминия и тория разлагается на этилен и воду:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3,ThO_2} C_2H_4 + H_2O$$

а в присутствии никеля, железа, серебра или меди — на ацетальдегид и водород:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Ag,Cu} CH_3COH + H_2$$

Каталитическая активность, т.е. способность ускорения реакции, многих катализаторов возрастает при добавлении небольших количеств некоторых веществ, называемых промоторами, которые без катализатора могут быть каталитически неактивными. Например, скорость окисления SO_2 на катализаторе оксиде ванадия V_2O_5 возрастает в сотни раз при добавлении в систему сульфатов щелочных металлов.

В тоже время имеются вещества, которые ухудшают каталитическую активность. Их называют каталитическими ядами. Например, каталитическими ядами платиновых катализаторов являются соединения серы, мышьяка, ртуть.

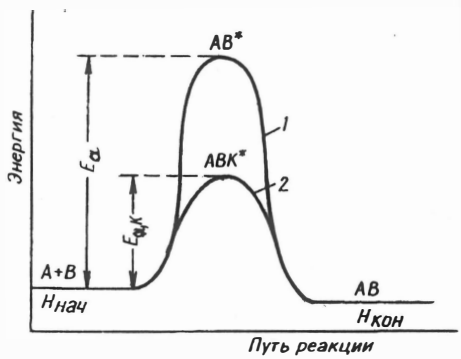
Следует отметить одну очень важную особенность катализаторов. Они не влияют на термодинамику реакции, т.е. не изменяют энтальпию и энергию Гиббса реакции. Если энергия Гиббса реакции поло-

жительна, то в присутствии катализаторов она не станет самопроизвольной. Катализаторы могут ускорять наступление химического равновесия, но не влияют на константу равновесия. Катализатор увеличивает константу скорости химической реакции. Так как константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций, и от катализатора не зависит, следовательно, катализатор в одинаковой степени влияет на константу скоростей прямой и обратной реакций. Например, если константа скорости прямой реакции увеличилась в 100 раз, то и константа скорости обратной реакции должна увеличиться в 100 раз.

Механизм многих каталитических реакций очень сложен и для некоторых из них до сих пор не выяснен. Однако имеются некоторые общие закономерности каталитических процессов, позволяющие приоткрыть занавес сцены, на которой они протекают. 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 катализаторов, имеет меньшую энергию, чем комплекс без катализаторов, поэтому энергия активации каталитической реакции ниже, чем энергия некаталитической реакции, т.е. $E_a > E_{a,к}$ (рис.7.6). В некоторых случаях каталитические реакции протекают с образованием не одного, а двух и более активированных комплексов. Однако суммарная энергия активации каталитического процесса все равно ниже, чем процесса без катализаторов

$$E_{a,к1} + E_{a,к2} < E_a .$$

Механизм катализа зависит от типа реакции. Различают гомогенный и гетерогенный катализ.



Р и с . 7.6. Энергетическая диаграмма некаталитической (*1*) и каталитической (*2*) реакции A + B = AB

Итак, катализаторы ускоряют реакции, не изменяя термодинамику процесса. Катализаторы могут повышать выход тех или иных продуктов 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, называются гомогенными. Механизм гомогенного катализа можно объяснить на основе теории промежуточных соединений. Большой вклад в разработку этой теории внесли П.Сабатье (Франция) и Н.Д.Зелинский (Россия). Согласно этой теории, катализатор образует с реагентами промежуточные соединения, причем разложение последнего является лимитирующей стадией. Это приводит к уменьшению энергии активации реакции. Например, реакция:

$$AB + D \rightarrow A\ldots B\ldots D \rightarrow A + BD$$

в присутствии катализатора K может проходить по схеме:

$$D + K \leftrightarrows D\ldots K \leftrightarrows DK$$
$$DK + AB \leftrightarrows A\ldots B\ldots D\ldots K \rightarrow A + BD + K$$

Как видим, в суммарное уравнение реакции катализатор K не входит, т.е. в результате реакции он не изменяется.

Примерами газофазных каталитических гомогенных реакций могут быть:

реакции окисления оксида углерода в присутствии паров воды:

$$2CO + O_2 \xrightarrow{H_2O(г)} 2CO_2$$

разложение ацетальдегида, катализируемое парами иода:

$$CH_3COH \xrightarrow{I_2(г)} CH_4 + CO$$

Ранее (см. §7.4) были приведены реакции разложения озона, катализируемые монооксидом азота и атомарным хлором.

Более распространены гомогенные каталитические реакции в жидкой фазе. Например, реакция разложения пероксида водорода:

$$2H_2O_2(р) \rightarrow 2H_2O(ж) + O_2$$

ускоряется иодид-ионами. Эту реакция можно записать в виде схемы:

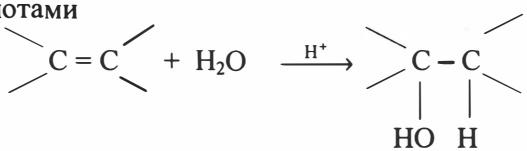
$$H_2O_2(р) + I^- \rightleftarrows H_2O(ж) + IO^-$$
$$IO^- + H_2O_2(р) \rightarrow H_2O(ж) + I^- + O_2$$
$$2H_2O_2(р) \rightarrow 2H_2O(ж) + O_2$$

Как видно, иодид-ион в результате реакции не расходуется. Каталитическое разложение пероксида водорода под воздействием катализатора иона Fe^{2+} протекает через четыре стадии с образованием промежуточных частиц: Fe^{3+}, OH^-, $HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$ и O_2. Суммарная энергия активации реакции уменьшается с 70 до 42 кДж/моль, а скорость реакции возрастает почти на четыре порядка.

Роль катализатора в растворах могут играть растворители, особенно вода, ионы водорода и гидроксид-ионы. Катализ ионами H^+ и OH^- называют кислотно-основным. Например, ионы водорода ускоряют реакцию гидролиза эфиров:

$$R'COOR'' + H_2O \xrightarrow{H^+} R'COOH + R''OH$$

К гомогенным каталитическим реакциям относятся окисление этилена в водном растворе до ацетальдегида в присутствии ионов меди и ионов палладия, гидратация олефиновых углеводородов, катализируемая кислотами



Гомогенными также являются многие природные реакции, катализируемые ферментами. Многие процессы, идущие в организме человека, катализируются ферментами, например, превращение крахмала в глюкозу, гидролиз эфиров, расщепление белков, разложение пероксида водорода, дегидратация CO_2 из крови и др. Ферменты являются полимерами (белками) или комплексами полимеров с низкомолекулярными соединениями. Размеры их 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 снижает энергию активации реакции разложения пероксида водорода в 10 раз, а скорость реакции увеличивает на более чем 10 порядков.

Таким образом, гомогенные каталитические реакции протекают через образование промежуточных соединений, в котором участвует катализатор.

Гетерогенный катализ. Если катализаторы и реагенты находятся в разных фазах и имеют границу раздела, то катализ называется 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 применяются 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 в себя 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:

адсорбции

$$C_2H_4 \xrightarrow{K} C_2H_{4,адс}$$

$$H_2 \xrightarrow{K} 2H_{адс}$$

и десорбции

$$C_2H_{4,адс} + 2H_{адс} \rightarrow C_2H_6$$

Имеется 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 быть 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.

Подбор катализаторов 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 обеспечить селективное протекание реакции окисления CO и углеводородов и восстановления NO и NO_2:

$$2CO + O_2 = CO_2$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

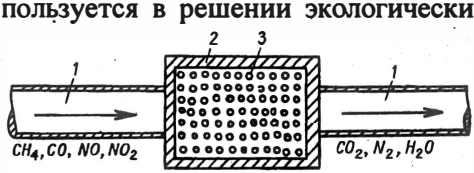
$$2NO + 2CO = N_2 + 2CO_2$$

$$2H_2 + 2NO = N_2 + 2H_2O$$

$$2NO_2 + 4H_2 = N_2 + 4H_2O$$

Катализаторы не должны ускорять реакции окисления SO_2 до SO_3 и восстановления NO до NH_3. 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 используются платиновые металлы и оксиды, например Al_2O_3 и CuO с Pt и Pd или Rh.

К наиболее распространенным промышленным катализаторам относятся Pt, Pd, Rh, Fe, Ni, CuO, RuO_2 V_2O_5, NiO, Fe_2O_3, ZnO, SiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3, $AlCl_3$, Ag_2O, WO_3, алюмосиликаты. Их используют при получении аммиака, азотной и серной кислот, метанола, водорода, хлора, этилена и других продуктов химической промышленности, при крекинге углеводородов, получении маргарина. Дальнейшее расширение каталитических процессов и улучшение катализаторов обеспечит экономию энергии и сырья. Например, применение нового катализатора в реакции синтеза метанола позволило снизить давление в 10 раз, а температуру с 350 до 270°С. Уже сейчас катализ используется в решении экологических задач, например, при очистке выбросов автомобилей (рис. 7.7) и сточных вод. В дальнейшем применение катализаторов поможет также в создании экологически чистых малоотходных технологий. Важное значение имеет решение задачи увеличения срока службы ка-



Р и с . 7.7. Схема нейтрализатора выхлопных газов автомобиля:
1 — поток газов в выхлопной трубе; *2* — нейтрализатор; *3* — насадка с катализатором

тализаторов, которые с течением времени могут изменять химический и фазовый состав и дисперсность.

Итак, гетерогенные каталитические реакции начинаются со стадии адсорбции, в результате которой ослабляются или разрываются химические связи в молекулах реагентов. Для ускорения реакции применяются катализаторы с развитой поверхностью. В настоящее время нашли широкое применение различные катализаторы.

Вопросы и задачи для самоконтроля.

7.24. Энергия активации реакции разложения иодида водорода при использовании катализатора (Pt) уменьшается с 168 до 59 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции при 500 К?

7.25. Скорость реакции окисления SO_2 при 710 К под действием промотора возрастает в 500 раз. Если считать уменьшение энергии активации основной причиной ускорения реакции, то насколько уменьшилась E_a?

7.26. Одной из реакций, протекающих на катализаторе нейтрализаторов выхлопных газов, может быть взаимодействие CO с NO_2:

$$CO + NO_2 = CO_2 + NO$$

Если при замене катализатора энергия активации при 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. Какие могут быть причины уменьшения скорости реакции? Какие вы видите способы ее ускорения?

7.28. Гомогенная реакция

$$A + B = AB$$

катализируется ионами водорода. Какие схемы протекания процесса вы могли бы предложить?

7.29.В аптеках продаются разбавленные водные растворы пероксида водорода, которые могут храниться довольно длительное время. При обработке же свежей раны быстро протекает реакция разложения пероксида водорода

$$2H_2O_2(р) \rightarrow 2H_2O(ж) + O_2$$

Как вы объясните ускорение этой реакции в свежей ране? Связана ли эта реакция каким-либо образом с жизнедеятельностью человека?

7.30. Назовите катализаторы нескольких реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАЗДЕЛУ

Общие закономерности химических процессов

Знание законов химической термодинамики позволяет рассчитывать энергетические эффекты химических реакций и фазовых превращений, предсказывать возможность или невозможность протека-

ния 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 воздействием света возникают 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

После изучения данного раздела студентам следует знать:

1. Термодинамические функции: внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию и энергию Гиббса.
2. Теплоту и работу.
3. Первый закон термодинамики.
4. Закон Гесса.
5. Энтальпию образования химических соединений.
6. Второй закон термодинамики.
7. Условие сомопроизвольного протекания химических реакций.
8. Условие термодинамического равновесия.
9. Константу химического равновесия. Закон действующих масс. Принцип Ле Шателье.
10. Правило фаз. Фазовые диаграммы. Метод физико-химического анализа.
11. Поверхностную энергию. Адсорбцию.
12. Изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха.
13. Поверхностно-активные вещества.

14. Кинетическое уравнение. Порядок реакции.
15. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергию 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

Студенты должны уметь:

1. Рассчитать: а) энтальпию, энтропию и энергию Гиббса химических реакций; б) константу равновесия; в) равновесные концентрации и парциальные давления реагирующих веществ.

2. Определить возможность или невозможность протекания химических процессов, температуру; при которой устанавливается химическое равновесие, направление смещения равновесия под воздействием тех или иных факторов.

3. Анализировать фазовые диаграммы.

4. Определять максимальную адсорбцию и константу равновесия адсорбции при построении изотермы Лэнгмюра.

5. Рассчитать изменение концентрации во времени, а также период полупревращения при известных константе скорости и порядке 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 известна величина уменьшения энергии активации при использовании катализатора.

9. Выполнить лабораторные опыты: а) по определению теплоты реакции; б) по изучению влияния концентраций реагентов, температуры и катализатора на скорость реакции; в) по определению адсорбции некоторых веществ с построением изотерм адсорбции.

РАСТВОРЫ. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Химические реакции подразделяются на окислительно-восстановительные и обменные. Если при реакции происходит изменение степени окисления вещества, то такие реакции называются окислительно-восстановительными. Взаимодействия без изменения степени окисления вещества получили название обменных реакций. В данном разделе будут рассмотрены обменные и окислительно-восстановительные реакции, причем основное внимание будет уделено реакциям, протекающим в растворах.

Глава восьмая

РАСТВОРЫ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Очень многие химические реакции, в том числе технически и жизненно важные, протекают в жидких растворах. Растворами называются гомогенные 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. Так как на равновесие и кинетику этих реакций оказывает влияние растворитель, то процессы в растворах имеют свои особенности, поэтому рассматриваются в отдельной главе. Способы выражения концентрации растворов были указаны в гл. 4 и приложении 1. Кроме растворов в настоящей главе рассматриваются дисперсные, в том числе коллоидные, системы и реакции обмена ионами между твердым телом и жидкостью (ионообменные реакции).

§8.1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Определения. Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ. Они 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 компонентами одинаковы.* Соответственно, образование этих растворов не сопровождается тепловым эффектом (ΔH=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 и температуры замерзания, повышение температуры кипения и 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 растворителя А над раствором Δp_A пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества x_B:

$$p^0_A - p_A = \Delta p_A = p^0_A x_B, \qquad (8.1)$$

где p^0_A, p_A — давления насыщенного пара растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором; Δp_A — разность между давлениями насыщенного пара растворителя над раствором, p_A и растворителем p^0_A.

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 одному из них *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 $\Delta T_{кип}$ пропорционально моляльности раствора c_m

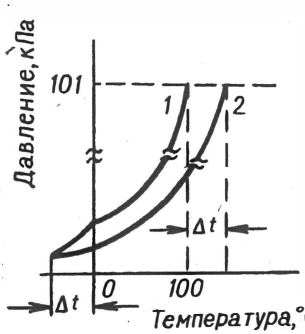


Рис. 8.1. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры над чистым растворителем (водой) (*1*) и над раствором нелетучего компонента (*2*)

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} c_m , \qquad (8.2)$$

где $K_{\text{э}}$ — эбулиоскопическая постоянная растворителя.

Согласно второму следствию из закона Рауля *температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температура замерзания (кристаллизации) чистого растворителя.* Это обусловлено более низким давлением пара растворителя над раствором, чем над растворителем (см. рис. 8.1). Понижение температуры замерзания (кристаллизации) $\Delta T_{\text{зам}}$ пропорционально моляльности раствора

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} c_m , \qquad (8.3)$$

где $K_{\text{к}}$ — криоскопическая постоянная.

Значения $K_{\text{э}}$ и $K_{\text{к}}$ зависят от природы растворителя (табл. 8.1).

Таблица 8.1. **Эбулиоскопические и криоскопические постоянные некоторых растворителей**

Постоянные растворителей, кг·К·моль$^{-1}$	Растворитель			
	вода	этанол	бензол	тетрахлорид углерода
$K_{\text{э}}$	0,52	1,22	2,53	5,02
$K_{\text{к}}$	1,85	1,99	5,12	29,8

Используя уравнения (8.2) и (8.3), можно определить молярную массу вещества. Для этого экспериментально определяют повышение температуры кипения или замерзания раствора. Если известна масса растворенного вещества и растворителя m_{A}, то молярную массу растворенного вещества M_{B} определяют по уравнению

$$M_{\text{B}} = \frac{10^3 K}{\Delta T} \cdot \frac{m_{\text{B}}}{m_{\text{A}}} , \qquad (8.4)$$

где $K \equiv K_{\text{э}}$ либо $K \equiv K_{\text{к}}$.

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, называется о с м о с о м. 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 и высота его столба (рис. 8.2). Количественно осмос характеризуется осмотиче-

ским давлением, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности, и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку. Оно равно давлению столба раствора в осмометре высотой h (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, приложенное к более концентрированному раствору, выше осмотического π, т.е. $p > \pi$, 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, используется для очистки природных и сточных вод, для получения питьевой воды из морской воды. Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры. Вант-Гофф предположил, *что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа*

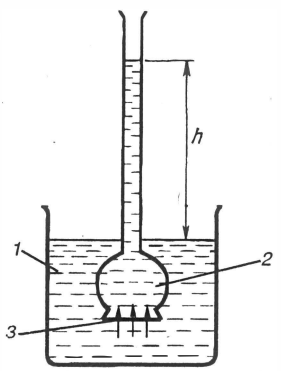
$$\pi V = nRT \qquad \text{или} \qquad \pi = \frac{n}{V}RT,$$

откуда

$$\pi = cRT, \tag{8.5}$$

где π — осмотическое давление*; c — молярная концентрация раствора.

Осмос играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется гипертоническим, если ниже внутриклеточного — гипотоническим. Например, среднее осмотическое давление крови при 36°С равно 780 кПа.



Р и с .8.2. Схема осмометра: *1* — вода; *2* — раствор; *3* — полупроницаемая мембрана

Гипертонические растворы сахара (сироп) и соли (рассол) широко применяются для консервирования продуктов, так как вызывают удаление воды из микроорганизмов.

* Анализ единиц измерений показывает, что 1 Дж · $л^{-1}$ = 1 кПа.

Активность. Законы Рауля и Вант-Гоффа соблюдаются лишь в разбавленных растворах неэлектролитов. По мере повышения концентрации растворенного вещества возрастают отклонения от законов идеальных растворов. Эти отклонения обусловлены различного рода взаимодействиями между частицами растворенного вещества, а также растворенного вещества и растворителя. Учет влияния на свойства растворов этих взаимодействий очень сложен и не всегда практически осуществим. Поэтому было предложено сохранить для описания свойств растворов все общие закономерности, применимые к идеальным растворам, но вместо входящих в них концентраций компонентов ввести активности. Активность a связана с концентрацией следующим соотношением

$$a = \gamma c, \qquad (8.6)$$

где γ — коэффициент активности, который формально учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе, приводящие к отклонению от свойств идеального раствора.

Коэффициент активности вычисляют по экспериментальным данным. Для этого измеряют какое-либо из свойств раствора (например, температуру кипения или замерзания) и определяют коэффициент активности как частное от деления экспериментально полученной величины на теоретически рассчитанную по законам идеальных растворов:

$$\gamma = \frac{\text{экспериментальная величина}}{\text{теоретическая величина}} \qquad (8.7)$$

Числитель и знаменатель имеют одни и те же единицы измерения, поэтому коэффициент активности — безразмерная величина.

Кроме экспериментального определения, имеются теоретические методы расчета коэффициента активности. С некоторыми из них познакомимся в следующих параграфах.

Итак, общие свойства растворов выражаются законами Рауля и Вант-Гоффа. В реальных растворах вместо концентрации используется активность.

Вопросы и задачи для самоконтроля

8.1. Сформулируйте законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов.

8.2. Что такое осмотическое давление?

8.3. В 1 л воды растворено 54 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Рассчитайте: а) изменение давления насыщенного пара под раствором Δp (p^0=100 кПа); б) изменение температуры кипения $\Delta T_{кип}$; в) изменение температуры замерзания $\Delta T_{зам}$; г) осмотическое давление раствора при 298 К, учитывая, что 1 Дж/л=1 кПа.

§8.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

Закон распределения. Если в сосуде растворяется какое-либо вещество в двух несмешивающихся между собой жидкостях, то соблюдается закон распределения Нернста — Шилова, согласно которому *при постоянной температуре соотношение равновесных концентраций между несмешивающимися жидкостями (фазами) является величиной постоянной, независимой от общего количества компонентов:*

$$K_{\text{рас}} = c_A/c_B, \qquad (8.8)$$

где $K_{\text{рас}}$ — коэффициент распределения; c_A и c_B — молярные концентрации вещества в жидкостях (фазах) А и В.

Например, коэффициент распределения иода между этиловым спиртом и сероуглеродом равен 2,8 (18°С), тетрахлоридом углерода и водой — 85 (25°С), а между сероуглеродом и водой – 413 (18°С).

Эстракция. Закон распределения находится в основе методов экстракции (извлечения), в котором извлекается один из компонентов смесей (растворов) с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором. Для однократного разделения используют разделительную воронку (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 затем сливают. В промышленном масштабе экстракцию проводят методом противотока раствора и экстрагента. Экстракция используется для разделения продуктов радиоактивного распада отработавших срок тепловыделяющих элементов АЭС, извлечения редких металлов из руд в металлургии, выделения органических веществ из растительного сырья, разделения лекарственных препаратов.

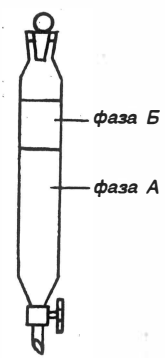


Рис. 8.3. Делительная воронка для экстракции

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. Первоначально 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 одним, затем другим, третьим и т.д. компонентами. Детекторы определяют количество каждого компонента в выходящем элюенте. Распределительная хромотография широко используется для разделения и анализа компонентов жидких растворов.

Вопросы для самоконтроля

8.4. Сформулируйте закон распределения Нернста — Шилова.

8.5. На основании имеющихся в данном параграфе данных укажите лучший экстрагент для иода.

§8.3. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Сольватация. Взаимодействие между молекулами и ионами растворяемого вещества и молекулами растворителя (сольватация) может состоять из нескольких процессов, протекающих последовательно или одновременно: молекулярной диссоциации, образования сольватов, ионизации и электролитической диссоциации. В зависимости от типа растворяющихся веществ число стадий может изменяться. Так, в случае ионных кристаллов стадии образования сольватов и электролитическая диссоциация совмещены.

В случае ассоциированных веществ* первой стадией является молекулярная диссоциация растворенного вещества. Процесс молекулярной диссоциации происходит вследствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого вещества AB и $(n+m)$ молекулами растворителя S с образованием сольватированной молекулы $AB(n+m)S$:

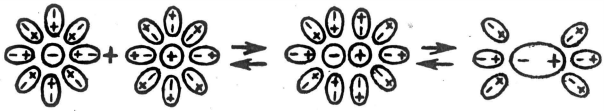
$$AB+(n+m)S \rightleftarrows AB(n+m)S \qquad (а)$$

Образующийся сольват диссоциирует на сольватированные ионы (стадия электролитической диссоциации):

$$AB(n+m)S \rightleftarrows A^{p+}\, nS + B^{q-} mS \qquad (б)$$

---

* Ассоциацией называется объединение одинаковых молекул.



Р и с . 8.4. Схема взаимодействия полярной молекулы растворяемого вещества с полярными молекулами растворителя (сольватация)

Схематично процесс сольватации, на примере реакций (а) и (б), представлен на рис. 8.4.

Процесс сольватации может остановиться на любой стадии.

Растворы неэлектролитов. Если процесс сольватации останавливается на стадии (а), то система представляет собой раствор неэлектролита. Она характеризуется отсутствием ионов в растворе и соответственно не обладает ионной электрической проводимостью. Разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются законам идеальных растворов (законы Рауля, Вант-Гоффа, см. §8.1). Примерами растворов неэлектролитов могут служить растворы кислорода и сахара в воде, углеводородов в углеводородах.

Растворы электролитов. Если процесс сольватации протекает до стадии (б), то система является раствором электролита, т. е имеет место электролитическая диссоциация с образованием ионов. Идея этого процесса была выдвинута С. Аррениусом. Уравнение электролитической диссоциации можно записать, опустив промежуточные стадии, указав лишь начальные и конечные продукты реакции

$$AB + (n+m)S \rightleftarrows A^{p+}nS + B^{q-}mS$$

Например, процесс диссоциации уксусной кислоты в воде протекает следующим образом:

$$CH_3COOH + (n+m)H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- \cdot nH_2O + H^+ \cdot mH_2O$$

Особенностью сольватов как химических соединений является то, что коэффициенты n и m меняются с изменением концентрации, температуры и других параметров раствора. Поэтому приведенные формулы сольватов не отражают их истинного стехиометрического состава, и в уравнениях химических реакций сольватированные ионы обычно записывают или $CH_3COO^- \cdot aq$ и $H^+ \cdot aq$, или CH_3COO^- и H^+.

При растворении ионного соединения процесс сольватации, в результате которого происходит электролитическая диссоциация, может протекать практически необратимо:

$$A^{p+}B^{q-} + (n+m)S \rightarrow A^{p+}nS + B^{q-}mS$$

Однако часто в подобных уравнениях опускают молекулы растворителя $(n + m)S$, записывая их в таком виде

$$A^{p+}\ B^{q-} \rightarrow A^{p+} + B^{q-}$$

Примерами растворов электролитов могут служить растворы щелочей, солей и неорганических кислот в воде, растворы ряда солей в жидком аммиаке и некоторых органических растворителях, например ацетонитриле.

Растворы электролитов являются ионными проводниками (проводниками второго рода). В них наблюдаются отклонения от законов Рауля и Вант-Гоффа. Например, согласно закона Рауля при введении 0,1 моль вещества на 1000 г воды температура замерзания должна снижаться на 0,186 К, а фактически снижается на 0,318 К у NaCl и на 0,52 К у $MgCl_2$. Вант-Гофф ввел в уравнение (8.5) поправочный коэффициент i, называемый изотоническим коэффициентом и позволяющий использовать это уравнение для любых разбавленных растворов:

$$\pi_{осм} = icRT. \qquad (8.9)$$

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 называется степенью диссоциации* α. По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на две группы. К первой относят электролиты, степень диссоциации которых в растворах равна единице и почти не зависит от концентрации раствора. Их называют сильными электролитами. К сильным электролитам в водных растворах принадлежит подавляющее большинство солей, щелочей, в также некоторые кислоты.

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 этими двумя группами нет четкой грани-

цы, одно и то же вещество в одном растворителе проявляет свойства сильного, а в другом — слабого электролита. Например, хлорид лития и иодид натрия, имеющие ионную кристаллическую решетку, при растворении в воде ведут себя как типичные сильные электролиты, при растворении же в ацетоне или уксусной кислоте эти вещества являются слабыми электролитами со степенью диссоциации в растворах меньше единицы.

Более подробно слабые и сильные электролиты будут рассмотрены в §8.4.

Изменение энтальпии и энтропии системы при растворении. Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах (в том числе и связей в кристаллах), требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет* : $\Delta H_1 > 0$;

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых соединений — сольватов (или гидратов) — и сопровождающееся выделением энергии. Энтальпия системы при этом уменьшается: $\Delta H_2 < 0$;

в) 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 молю растворенного вещества, зависит от содержания растворителя m. Так, например, теплота растворения нитрата аммония NH_4NO_3 в воде может меняться так:

---

* Здесь и далее предполагается, что растворение протекает в изобарно-изотермических условиях.

m, г H_2O на 1 моль соли . . .	100	1000	10000	∞
ΔH^0_{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	1000	10 000	∞
ΔH^0_{298}, кДж/моль	-53,39	-73,41	-76,96	-96,19

Растворение протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$) вплоть до насыщения раствора. При этом тепловой эффект процесса растворения (ΔH) и изменение энтропии при растворении (ΔS) могут быть и положительными, и отрицательными (процесс не может протекать самопроизвольно только тогда, когда $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$; см. гл. 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 значения ΔH, а равенство $\Delta H = T\Delta S$ отвечает равновесию процесса растворения (ΔG=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 положительна ($\Delta G > 0$).

Растворимость. При растворении вещества может возникать равновесие, при котором скорость растворения фазы равна скорости ее образования:

$$\text{Растворяемое вещество (фаза)} \underset{\text{образование фазы}}{\overset{\text{растворение}}{\rightleftharpoons}} \text{Раствор}$$

При равновесии изменение энергии Гиббса системы равно нулю, ($\Delta G = 0$). *Раствор, в котором устанавливается равновесие между растворением и образованием (осаждением, кристаллизацией, выделением) вещества, называется насыщенным, а концентрация такого раствора — растворимостью*, $c_р$.

Так как растворение газов процесс экзотермический, то их растворимость уменьшается с увеличением температуры. *Растворимость газов в жидкости пропорционально их парциальному давлению над жидкостью* (закон Генри). Поскольку большинство

твердых веществ растворяется с поглощением теплоты, то их растворимость возрастает с увеличением температуры (рис. 8.5). Однако, растворимость некоторых солей, например $FeSO_4 \cdot H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot H_2O$, Na_2SO_4 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 внимание ученых, предложивших несколько теорий этих процессов. В последние годы было показано, что большинство теорий не противоречат друг другу, но имеют различные области применения. Наиболее известны теория, основанная на механизме электролитической диссоциации, протонная и электронная теории кислот и оснований.

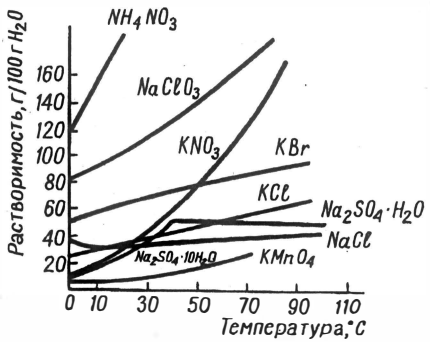


Рис. 8.5. Зависимость растворимости некоторых соединений от температуры

Согласно *теории электролитической диссоциации,* применимой к водным растворам, *кислотой является электролит, который диссоциирует с образованием ионов* H^+. Сильные кислоты (HCl, HNO_3, H_2SO_4 и др.) диссоциируют практически полностью, у слабых кислот диссоциирована лишь часть молекул. О силе кислот можно судить по константе диссоциации. Чем больше константа диссоциации, тем более диссоциирована кислота.

Электролит, диссоциирующий с образованием ионов OH^-, *называют основанием.* Сильные основания (LiOH, NaOH, KOH и др.) диссоциируют полностью, у слабых оснований диссоциирована лишь часть молекул.

Существуют электролиты, которые могут диссоциировать как кислоты, и как основания:

$$H^+ + RO^- \rightleftarrows ROH \rightleftarrows R^+ + OH^-$$

Такие электролиты называют амфотерными электролитами. Амфотерность электролитов объясняется малым различием прочности связей R – H и O – H. Примером амфотерного электролита может быть гидроксид цинка:

$$2H^+ + [Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftarrows [Zn(H_2O)_2]^{2+} + 2OH^-$$

При взаимодействии гидроксида цинка, например, с азотной кислотой образуется нитрат цинка:

$$Zn(OH)_2 + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$$

при взаимодействии же с гидроксидом калия – цинкат калия:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4]$$

К амфотерным электролитам также относятся гидроксиды алюминия $Al(OH)_3$, свинца $Pb(OH)_2$, олова $Sn(OH)_2$ и др.

Теория электролитической диссоциации неприменима к взаимодействиям, не сопровождающимся диссоциацией на ионы. Например, аммиак, реагируя с безводным фторидом водорода, образует соль фторид аммония $NH_3 + HF = NH_4F$. Аммиак, не имея в своем составе гидроксидной группы, ведет себя как основание.

В 1923 г. Д. Брендстедом была предложена протонная теория кислот и оснований, применяемая как к водным, так и неводным средам. *Согласно протонной теории, кислоту считают донором протонов, а основание – акцептором протонов.* При взаимодействии кислота отдает, а основание принимает протон. Соотношение между основанием и кислотой можно представить схемой

$$\text{Основание} + \text{Протон} \rightleftarrows \text{Кислота}$$

Основание и кислота, связанные данным соотношением, называются сопряженными. Взаимодействие между кислотой и основанием согласно протонной теории обозначается схемой

$$\text{Кислота}_1 + \text{Основание}_2 = \text{Кислота}_2 + \text{Основание}_1$$

Например, реакцию аммиака и фторида водорода можно записать уравнением

$$\underset{\text{кислота}_1}{HF} + \underset{\text{основание}_2}{NH_3} \rightleftarrows \underset{\text{кислота}_2}{NH_4^+} + \underset{\text{основание}_1}{F^-}$$

В этом уравнении кислоте HF соответствует сопряженное основание F^-, а основанию NH_3 — сопряженная кислота NH_4^+. В зависимости от партнера то или иное вещество может быть или кислотой, или

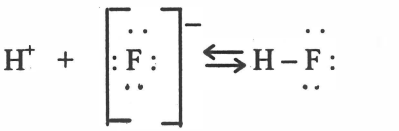
основанием. Например, вода по отношению к аммиаку является кислотой, а по отношению к фториду водорода — основанием:

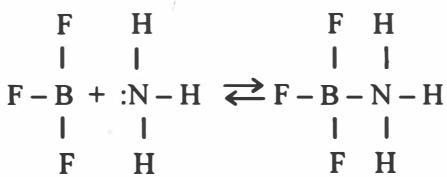
$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows OH^- + NH_4^+$$
$$HF + H_2O \rightleftarrows F^- + OH_3^+$$

кислота основание основание кислота

Кислотно-основные свойства, согласно протонной теории, количественно характеризуются **протонным сродством**, или энергией, которая выделяется при присоединении протона к молекуле или иону. Роль основания играет тот партнер, у которого протонное сродство выше. В рассмотренных примерах вода имеет более высокое значение протонного сродства, чем фторид водорода, но меньшее значение этого сродства, чем аммиак[1].

В 1924 г. Дж. Льюис выдвинул и обосновал *электронную теорию кислот и оснований, согласно которой кислота является акцептором, а основание – донором электронов.* Если в состав кислоты входит водород, то она называется **водородной**. Однако кислота может и не содержать атома водорода, такая кислота называется **апротонной**. Взаимодействие кислоты и основания, по Льюису, приводит к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:





кислота основание продукт нейтрализации

Электронная теория охватывает более широкий круг соединений, чем протонная теория[2].

---

[1] К наиболее сильным протонным кислотам (суперкислотам) относятся $HClO_4$, 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 HA и основания B можно представить как совокупность нескольких последовательных стадий:

$$HA + B \overset{S}{\rightleftarrows} HAB \overset{S}{\rightleftarrows} HB^+A^- \overset{S}{\rightleftarrows} HB^+ + A^-$$

где S – растворитель.

Процесс кислотно-основного взаимодействия может остановиться на любой стадии приведенной схемы. В результате взаимодействия могут образоваться как молекулы HAB или ионизированный комплекс HB^+A^- и раствор неэлектролита, так и ионы HB^+ и A^- и раствор электролита.

Итак, в растворах протекает сольватация, в результате которой может произойти электролитическая диссоциация. Процессы растворения сопровождаются энергетическими эффектами. Кислотно-основные взаимодействия объясняются либо теорией электролитической диссоциации, либо протонной, либо электронной теориями.

Вопросы и задачи для самоконтроля

8.6. В чем разница между растворами электролитов и неэлектролитов.

8.7. Как уже указывалось, осмотическое давление крови при 36°C равно 780 кПа. В медицине используется физиологический раствор, являющийся изотоническим с кровью. Рассчитайте молярную концентрацию и массовую долю (%) хлорида натрия в этом растворе с учетом 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 Na_2SO_4 и CO_2 (г) ?

§8.4. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вода является растворителем для многих веществ. Это обусловлено полярным характером молекул воды и способностью ее молекул образовывать химические связи с другими молекулами. Учитывая широкое распространение водных растворов электролитов и их большую важность для науки и техники, рассмотрим эти растворы более подробно.

Слабые электролиты. Константа диссоциации. В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо и, следовательно, к нему может быть применен закон действующих масс. Так, для процесса диссоциации кислоты

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

константа равновесия K_c равна

$$K_c = K_д = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}. \qquad (8.10а)$$

Константа равновесия для процесса диссоциации называется константой диссоциации $K_д$. Например, константа диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH равна

$$K_д = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Для процесса диссоциации слабого основания

$$ROH \rightleftarrows R^+ + OH$$

константа равновесия, называемая константой диссоциации основания, равна

$$K_д = \frac{[R^+][OH^-]}{[ROH]}. \qquad (8.10б)$$

Например, константа диссоциации гидроксида аммония

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

равна

$$K_д = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}.$$

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 указывает на 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 с концентрацией раствора. Рассмотрим зависимость степени диссоциации от концентрации слабого электролита на примере уксусной кислоты.

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

Принимая исходную концентрацию кислоты равной c, а степень диссоциации α, получаем, что концентрация части кислоты, которая диссоциирована, будет равна αc. Так как при диссоциации одной мо-

лекулы кислоты образуется по одному иону H^+ и CH_3COO^-, то их концентрации будут равны αc. Концентрация кислоты, оставшейся в недиссоциированном состоянии, будет равна $c - \alpha c = c(1 - \alpha)$. Подставив значения равновесных концентраций ионов и кислоты в уравнение (8.10а), получим:

$$K_д = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \qquad (8.11)$$

где $V = 1/c$.

Уравнение (8.11) было получено Оствальдом и называется законом Оствальда. Если $\alpha \ll 1$, то уравнение (8.11) упрощается:

$$K_д \approx \alpha^2 c \qquad (8.12а)$$

и

$$\alpha \approx \sqrt{K_д / c}. \qquad (8.12б)$$

Уравнение (8.12) называется законом разбавления Оствальда. Из него следует, что степень диссоциации уменьшается с увеличением концентрации слабого электролита. Аналогичное уравнение можно получить для слабого основания.

Многоосновные слабые кислоты и основания диссоциируют ступенчато, причем константа диссоциации по каждой последующей ступени всегда на несколько порядков ниже, чем по предыдущей (см. приложение 3).

Сильные электролиты. Многие свойства растворов такие, как осмотическое давление, температура кипения и замерзания, давление насыщенного пара, зависят как от концентрации раствора, т. е. от числа растворенных в нем частиц, так и от взаимного влияния этих частиц друг на друга. Степень взаимодействия частиц в растворе тем выше, чем больше плотность их зарядов 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. Поэтому в уравнении диссоциации электролита стрелка указывает только на прямой процесс, например:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$
$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

В растворах сильных электролитов из-за полной их 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 ионы одного знака заряда будут отталкиваться друг от друга. Поэтому в растворе каждый произвольно выбранный ион окружен в среднем во времени преимущественно противоположно заряженными ионами, как, например, в ионных кристаллах.

Однако энергия теплового движения ионов в жидких растворах значительно выше, чем в кристаллах. Поэтому ионы, взаимодействующие с выбранным центральным ионом, располагаются вокруг него не в виде кристаллической решетки, а в виде сферы, которая называется ионной атмосферой (рис. 8.6). В состав ионной атмосферы входят катионы и анионы. Однако преобладают ионы, противоположные по знаку заряда центральному иону. Суммарный заряд ионной атмосферы равен по величине заряду центрального иона и противоположен ему по знаку. Все ионы в растворе равноправны, поэтому каждый из них является центральным ионом и одновременно входит в состав ионной атмосферы другого иона. За счет теплового движения ионы, входящие в состав ионной атмосферы, постоянно меняются местами с ионами, находящимися за ее пределами, т. е. ионная атмосфера имеет статистический характер.

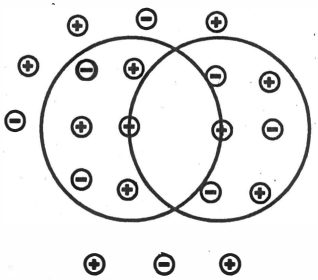


Рис. 8.6. Модель ионной атмосферы

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.

Итак, 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 применения законов идеальных растворов к реальным системам была введена активность a [см. уравнение (8.6)].

Метод вычисления коэффициента активности по экспериментальным данным [см. уравнение (8.7)] позволяет определить лишь значения средних коэффициентов активности электролита. В настоящее время не существует методов экспериментального определения коэффициентов активности отдельных ионов. При необходимости расчета этих величин обычно принимают, что средний коэффициент активности электролита представляет собой среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов. Так, для электролита A_nB_m

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma_{A^{m+}}^{n}\gamma_{B^{n-}}^{m}}. \qquad (8.13)$$

Например, для раствора KCl

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{K^+}\gamma_{Cl^-}},$$

для раствора $Al_2(SO_4)_3$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[5]{\gamma_{Al^{3+}}^{2}\gamma_{SO_4^{2-}}^{3}}.$$

Коэффициенты активности зависят от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации раствора (табл. 8.2), а также от температуры.

Таблица 8.2. **Коэффициенты активности некоторых электролитов в растворах (при 298 К)**

Концентрация, моль/1000 г H_2O	Коэффициент активности для электролитов						
	NaCl	KCl	NaOH	KOH	HCl	H_2SO_4	$CaCl_2$
0,001	0,965	0,966	0,966	0,966	0,966	0,830	0,840
0,01	0,874	0,901	0,900	0,900	0,904	0,544	0,580
0,1	0,778	0,769	0,776	0,766	0,796	0,265	0,518
0,5	0,681	0,651	0,693	0,712	0,758	0,156	0,448
1,0	0,657	0,607	0,679	0,735	0,809	0,132	0,500
2,0	0,668	0,576	0,700	0,683	1,010	0,128	0,792
5,0	0,874	–	1,060	1,670	2,380	0,208	0,890

Как видно из табл. 8.2, коэффициенты активности меняются в очень широких пределах: в области разбавленных растворов они стремятся к единице, в то время как в области высококонцентрированных растворов они могут достигать единиц, десятков и даже сотен. В области разбавленных растворов (ниже 0,1 моль/л) коэффициенты активности зависят главным образом от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе, и мало зависят от природы растворенных веществ. Эта закономерность известна в теории растворов под названием правила ионной силы. Согласно этому правилу, ионы одинаковой зарядности, независимо от их природы, в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности. Ионной силой раствора называется полусумма произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда:

$$I = 0{,}5\sum c_i z_i^2. \qquad (8.14)$$

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).

Таблица 8.3. **Коэффициенты активности ионов в водных растворах (при 298 К)**

Ионы	Коэффициент активности для ионной силы					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

Коэффициенты активности сами по себе не раскрывают природы процессов, протекающих в реальных системах. Они просто позволяют, используя простейшие соотношения, быстро и легко рассчитать реальные свойства растворов. Исходя из этого, в дальнейшем для расчета константы равновесия любого обратимого процесса, протекающего в растворе, вместо концентраций будут использоваться соответствующие активности. Так, для обратимого процесса

$$A_nB_m \rightleftarrows nA^{m+} + mB^{n-}$$

отражающего, например, диссоциацию слабого электролита в растворе в присутствии сильного электролита, константа равновесия будет равна:

$$K_д = \frac{a^n_{A^{m+}} \cdot a^m_{B^{n-}}}{a_{A_nB_m}}. \qquad (8.15)$$

Итак, поведение растворов слабых электролитов описывается законом Оствальда, а разбавленных растворов сильных электролитов — моделью ионной атмосферы Дебая — Хюккеля. Однако общая теория растворов электролитов, охватывающая все виды растворов электролитов и весь диапазон концентраций, до сих пор не создана.

Вопросы и задачи для самоконтроля

8.10. Рассчитайте, используя приложение №3, концентрацию ионов водорода в 0,1 М 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 273 К удельная электрическая проводимость воды составляет $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$, при 289 К – $6{,}2 \cdot 10^{-8}$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$.

Наличие электрической проводимости может быть объяснено только тем, что молекулы воды, частично распадаются на ионы, т. е. H_2O является слабым электролитом. Процесс диссоциации воды может быть записан

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Этот процесс называется самоионизацией или автопротолизом.

Реакцию воды часто записывают в более простом виде:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Константа диссоциации воды может быть вычислена по уравнению

$$K_д = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}}. \qquad (8.16)$$

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. Концентрацию молекул можно рассчитать, разделив массу 1 л воды на массу ее моля:

$$1000/18 = 55{,}5 \text{ моль/л}.$$

Считая эту величину постоянной, можно уравнение (8.16) записать в виде:

$$[H^+]\,[OH^-] = K_д\,55{,}5 = K_в, \qquad (8.17а)$$

где $K_в$ — ионное произведение воды. Так как в соответствии с уравнением диссоциации концентрации ионов H^+ и OH^- в воде одинаковы, их можно определить, зная ионное произведение воды. При 295 К ионное произведение воды равно 10^{-14}. Отсюда

$$\left[H^+\right] = \left[OH^-\right] = \sqrt{K_в} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Диссоциация воды – процесс эндотермический, поэтому константа $K_в$ сильно зависит от температуры. Зависимость ионного произведения воды и концентраций ионов H^+ и OH^- от температуры приведена ниже:

T, K	273	293	298	323	353	373
$K_в \cdot 10^{14}$	0,11	0,68	1,11	5,55	25,1	55,0
$\left(c_{H^+} = c_{OH^-}\right) \cdot 10^{-7}$	0,34	0,78	1,05	2,44	5,02	7,4

При расчетах, связанных с водными растворами электролитов, используют не концентрации, а активности ионов:

$$a_{H^+} a_{OH^-} = K_в. \qquad (8.17б)$$

Как всякая константа равновесия, константа $K_в$ не зависит от активностей ионов H^+ и OH^- в растворе. Так, если в воду добавить кислоты, активность ионов H^+ резко возрастет. 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 активность ионов H^+ и OH^- при постоянной температуре связаны между собой. Достаточно указать активность одного из них, чтобы определить активность другого, пользуясь выражением (8.17б).

Водородный показатель pH. В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- — носителями основных свойств. Поэтому раствор будет нейтральным, когда $a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{K_в}$; кислым, когда $a_{H^+} > a_{OH^-}$, и щелочным, когда $a_{H^+} < a_{OH^-}$.

Для характеристики кислотности (щелочности) среды введен специальный параметр — водородный показатель, или pH. *Водородным показателем, или* pH, *называется взятый с обратным знаком десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе:*

$$pH = - \lg a_{H^+} . \qquad (8.18)$$

Водородный показатель определяет характер реакции раствора. Например, при 295 К она нейтральна при pH7 ($a_{H^+} = 10^{-7}$ моль/л). При pH < 7 ($a_{H^+} > 10^{-7}$ моль/л) реакция раствора кислая, при pH > 7 ($a_{H^+} < 10^{-7}$ моль/л) — щелочная. Значение pH 7 соответствует нейтральному раствору только при 295 К (22°С). С изменением температуры меняются $K_в$ (см. ранее) и концентрация ионов H^+ в нейтральном растворе. Так, при 353 К $K_в = 25{,}1 \cdot 10^{-14}$ и в нейтральном растворе активность ионов водорода будет $a_{H^+} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л и pH 6,3. В дальнейшем процессы будут рассматриваться в основном при температуре 295–298 К. При этих условиях pH нейтрального раствора равен или близок к 7,0.

По уравнению (8.17б) можно по известным значениям активности ионов H^+ рассчитать активность ионов OH^-:

$$a_{OH^-} = K_в / a_{H^+} . \qquad (8.19)$$

По аналогии pH введен показатель pOH

$$pOH = -\lg a_{OH^-} \qquad (8.20)$$

и показатель $pK_в$, равный

$$pK_в = -\lg K_в . \qquad (8.21)$$

Из уравнений (8.17б – 8.21) следует

$$pK_в = pH + pOH \qquad (8.22)$$

Таким образом, зная pOH, можно легко рассчитать pH, и наоборот, по известному значению pH легко определяется pOH.

Водородный показатель имеет важное значение для понимания большинства процессов, протекающих в жидкой фазе, так как ионы H^+ и OH^- непосредственно участвуют во многих из этих процессов. Кроме того, эти ионы являются гомогенными катализаторами многих реакций. Величина pH может служить критерием силы кислоты или основания. В ряду кислот более сильной будет та, у которой при одинаковой молярной концентрации активность ионов H^+ выше (pH ниже). Так, pH 0,1 М растворов уксусной и соляной кислот будут 2,87 и 1,088 соответственно. Для оснований подобная зависимость имеет обратный характер.

Водородный показатель имеет важное значение для жизнедеятельности организма, так в норме pH сыворотки крови равен 7,40 ± 0,05, слез – 7,4 ± 0,1, слюны – 6,35 ÷ 6,85, желудочного сока – 0,9 ÷ 1,1... Отклонение pH от нормальных значений приводит к расстройству деятельности организма. Существенно влияние на урожайность оказывает pH почвы, на экологию водоема – pH воды.

Расчет pH слабых и сильных кислот и оснований. При расчете pH слабых электролитов обычно принимают, что $a_{H^+} \approx [H^+]$. В этом случае

$$pH \approx -\lg [H^+]. \qquad (8.23)$$

Концентрация ионов водорода в растворе слабых кислот определяют по уравнению Оствальда (8.11) или (8.12а,б)

$$\left[H^+\right] = \alpha c = \sqrt{K_д c}.$$

Аналогично определяют концентрацию ионов гидроксида:

$$\left[OH^-\right] = \alpha c = \sqrt{K_д c}\ ,$$

значения pH в этом случае находят по уравнению (8.22).

Пример 1. Определите концентрацию ионов OH^- в 0,01 М NH_4OH. Рассчитайте pH этого раствора при 295 К.

Р е ш е н и е. Гидроксид аммония – слабый электролит и диссоциирует обратимо: $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$. В соответствии с законом Оствальда степень диссоциации α равна

$$\alpha = \sqrt{K_д / c}.$$

Подставляя значение $K_д$ из приложения 3, получаем:

$$\alpha = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} / 0{,}01} = \sqrt{18 \cdot 10^{-4}} = 4{,}24 \cdot 10^{-2}.$$

Равновесная концентрация ионов OH^- равна

$$[OH^-] = \alpha c = 4{,}24 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4{,}24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Водородный показатель равен

$$pH = pK_в - pOH.$$

Можно считать, что в растворе слабого электролита активность ионов равна их концентрации. Тогда

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 4{,}24 \cdot 10^{-4} = 3{,}37.$$

Соответственно $pH = 14 - 3{,}37 = 10{,}63$.

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 гидроксида по табл. 8.3.

Пример 2. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0,01 моль/л HCl и 0,01 моль/л $CaCl_2$.

Р е ш е н и е. Так как HCl и $CaCl_2$ сильные электролиты, то они диссоциируют полностью:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-, \qquad CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$$

Соответственно pH раствора определяем по формуле

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg \gamma_{H^+} \left[H^+\right].$$

Для расчета коэффициента активности необходимо определить ионную силу раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} \left(c_{Ca^{2+}} z_{Ca^{2+}}^2 + c_{Cl^-} z_{Cl^-}^2 + c_{H^+} z_{H^+}^2 \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \left[0{,}01 \cdot 4 + (0{,}02 + 0{,}01) 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2 \right] = 0{,}04.$$

На основании табл. 8.3 путем интерполяции находим $\gamma_{H^+} = 0{,}86$, следовательно,

$$pH = -\lg (0{,}86 \cdot 0{,}01) = 2{,}07.$$

Кислотно-основные индикаторы. Кислотно-основными индикаторами или просто индикаторами, называют вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений pH раствора. Инди-

каторами могут быть слабые органические кислоты HInd и основания IndOH, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. Будучи введенными в исследуемый раствор, индикаторы диссоциируют по одному из следующих механизмов:

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^- \quad (а)$$

$$IndOH \rightleftarrows Ind^+ + OH^- \quad (б)$$

Так как процесс диссоциации слабых электролитов обратим, положение равновесия в системах (а) и (б) зависит от кислотности исследуемого раствора. В кислых растворах индикаторы, представляющие собой слабые кислоты, в соответствии с принципом Ле-Шателье находятся преимущественно в виде молекул и окраска раствора соответствует молекулярной форме индикатора HInd. Индикаторы, являющиеся слабыми основаниями, в растворах кислот, напротив, будут находиться в своей ионной форме Ind^+, которая обусловливает окраску раствора.

Константа диссоциации кислотного индикатора запишется в виде:

$$K_д = \frac{a_{H^+} a_{Ind^-}}{a_{HInd}} \quad \text{или} \quad \frac{a_{Ind^-}}{a_{HInd}} = \frac{K_д}{a_{H^+}}.$$

Как видно

а) $a_{Ind^-} > a_{HInd}$, при $K_д > a_{H^+}$ (раствор имеет окраску иона);

б) $a_{Ind^-} < a_{HInd}$, при $K_д < a_{H^+}$ (раствор имеет окраску недиссоциированной кислоты);

в) $a_{Ind^-} = a_{HInd}$, при $K_д = a_{H^+}$ (происходит смена окраски).

Некоторые наиболее распространенные индикаторы указаны в табл. 8.4.

Таблица 8.4. **Характерная окраска и области перехода ряда индикаторов**

Индикатор	Область перехода pH	Окраска	
		в более кислом растворе	в более щелочном растворе
Пикриновая кислота	0,0 – 2,0	Бесцветная	Желтая »
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	Красная	»
Метиловый красный	4,2 – 6,3	»	»
Лакмус	6,0 – 8,0	»	Синяя
Феноловый красный	6,8 – 8,4	Желтая	Красная
Фенолфталеин	8,2 – 10,0	Бесцветная	Малиновая
Ализариновый желтый	10,1 – 12,1	Желтая	Оранжевая

Окраска универсального индикатора (смеси индикаторов) изменяется от красной (pH < 3,4) через оранжевую (pH 3,4 ÷ 4,7), желтую (pH 4,7 ÷ 6,2), зеленую (pH 6,2 ÷ 7,2), голубую (7,2 ÷ 8,5) до фиолетовой (pH > 8,5).

Имеются специальные приборы – pH-метры, с помощью которых можно определить pH растворов в диапазоне от 0 до 14 с точностью до 0,01 единицы pH.

Буферные растворы. *Растворы, pH которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются буферными.* Они обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например, $CH_3COOH + CH_3COOK$ или слабое основание и его соль, например, $NH_4OH + NH_4Cl$. Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:.

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$
$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

При добавлении кислоты в раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту

$$H^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH$$

При добавлении основания в раствор гидроксид ион связывается в слабый электролит (H_2O)

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обусловливает устойчивость pH.

Константа диссоциации кислоты равна

$$K_д = \frac{a_{CH_3COO^-} a_{H^+}}{a_{CH_3COOH}} \quad \text{или} \quad \frac{a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = \frac{K_д}{a_{H^+}}.$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$pH = pK_д + \lg\left(\frac{a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}}\right).$$

Так как соль полностью диссоциирована, то $[CH_3COO^-] = c_{соли}$.

Поскольку доля диссоциированной кислоты мала, то можно принять, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна исходной концентрации кислоты, т.е. $c_{кислоты}$

$$\frac{a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = \frac{a_{соли}}{a_{кислоты}} \approx \frac{c_{соли}}{c_{кислоты}}.$$

Соответственно

$$pH \approx pK_д + \lg\frac{c_{соли}}{c_{кислоты}}. \qquad (8.24)$$

Рассчитаем pH рассмотренного раствора, в котором $c_{соли} = c_{кислоты} = 0{,}1$ моль/л. В этом случае $pH = pK_д = 4{,}75$. Если в этот раствор добавить HCl концентрации 10^{-2} моль/л, то из-за реакции

$$H^+ + Cl^- + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH + Cl^-$$

концентрация соли уменьшится на 10^{-2} моль/л, а концентрация кислоты увеличится на 10^{-2} моль/л.

Согласно уравнению (8.24) pH раствора будет равен

$$pH = pK_д + \lg\frac{0{,}1 + 10^{-2}}{0{,}1 - 10^{-2}} = pK_д + \lg\frac{0{,}09}{0{,}11} = 4{,}67.$$

Как видно, pH изменился незначительно (на 0,08 единицы). Если бы это количество HCl добавить в дистиллированную воду, то ее pH изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).

Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека pH меняется очень незначительно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. Мало изменяется pH морской воды (pH 8,0). При проведении многих технологических процессов pH среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

Таким образом, в воде происходит ее диссоциация (самоионизация) с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной температуре произведение активностей ионов водорода и гидроксида является величиной постоянной. Важное значение для многих биологических и технологических процессов имеет водородный показатель среды. Его можно рассчитать, а также определить с помощью индикаторов и приборов. Значение pH можно поддерживать на практически постоянном уровне путем применения буферных смесей.

Вопросы и задачи для самоконтроля

8.13. Что такое водородный показатель?

8.14. Вычислите pH растворов: а) 0,05 М CH_3COOH; б) 0,05 М HCl; в) 0,05 М KOH; г) 0,005 М NH_4OH.

§ 8.6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Особенности реакций и равновесия в растворах электролитов. В растворах электролитов присутствуют ионы , подвижность которых, как правило, выше, чем недиссоциированных молекул. Кроме того, большинство ионов обладают высокой реакционной способно-

стью. 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 $AgNO_4$ дают белый осадок хлорида серебра AgCl. Подобные качественные реакции на данный вид ионов широко используются 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 выводится из раствора или в виде осадка, или 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 совпадать со скоростью обратного процесса кристаллизации. Так, для насыщенного раствора электролита A_nB_m, находящегося в равновесии с его твердой фазой, будет характерен следующий обратимый процесс:

$$A_nB_m\,(\text{т}) \underset{\text{кристаллизация}}{\overset{\text{растворение}}{\rightleftharpoons}} nA^{m+} + mB^{n-}$$

Этот процесс является гетерогенным, т.е. протекает на поверхности осадка. Поэтому константа равновесия этого процесса будет определяться только произведением активностей ионов в растворе и не зависит от активности твердого компонента:

$$K_\text{р} = \text{ПР}_{A_nB_m} = a^n_{A^{m+}} a^m_{B^{n-}} \qquad (8.25)$$

Таким образом, *произведение активностей ионов электролита, содержащихся в его насыщенном растворе при данной температуре, есть величина постоянная. Эту величину называют произведением растворимости электролита и обозначают* ПР. Как константа равновесия, произведение растворимости зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры и не зависит от активностей ионов в растворе.

В настоящее время экспериментальное определение активностей отдельных ионов представляет неразрешимую задачу. Поэтому произведение растворимости применяется для малорастворимых электролитов, т.е. таких электролитов, концентрация насыщенных растворов которых незначительна. Для расчета коэффициентов активности отдельных ионов применяют правило ионной силы или с достаточной степенью точности заменяют активности ионов их концентрациями. Произведения растворимости некоторых электролитов приведены в приложении 4.

Обычно при характеристике малорастворимого электролита указывают или его растворимость, или произведение растворимости при данной температуре, так как между этими величинами существует тесная связь. Для приведенного выше равновесия связь между ПР и растворимостью $c_р$ выразится уравнением

$$ПР = \left(nc_р\gamma_{A^{m+}}\right)^n \left(mc_р\gamma_{B^{n-}}\right)^m,$$

где γ — коэффициент активности.

Пример. Определите произведение растворимости хлорида свинца при 298 К, если его растворимость при этой температуре составляет $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Процесс растворения $PbCl_2$ протекает следующим образом:

$$PbCl_2\,(к) \underset{\text{кристаллизация}}{\overset{\text{растворение}}{\rightleftharpoons}} Pb^{2+} + 2Cl^-$$

Р е ш е н и е . Ионная сила раствора равна

$$I = 1/2\left(c_1z_1^2 + c_2z_2^2\right) = 1/2\left(0{,}016 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0{,}016 \cdot 1^2\right) = 0{,}048\,.$$

Рассчитав коэффициенты активности ионов с учетом табл. 8.3 ($\gamma_{Pb^{2+}} = 0{,}407$ и $\gamma_{Cl^-} = 0{,}853$), найдем активности этих ионов в растворе:

$$a_{Pb^{2+}} = c_{Pb^{2+}}\gamma_{Pb^{2+}} = 0{,}016 \cdot 0{,}407 = 0{,}0065 \text{моль/л};$$

$$a_{Cl^-} = c_{Cl^-}\gamma_{Cl^-} = 0{,}016 \cdot 2 \cdot 0{,}853 = 0{,}0273 \text{моль/л}.$$

Учитывая это, произведение растворимости хлорида свинца при 298 К

$$ПР_{PbCl_2} = a_{Pb^{2+}}a_{Cl^-}^2 = 0{,}0065 \cdot 0{,}0273^2 = 4{,}8 \cdot 10^{-6}.$$

Зная активности ионов малорастворимого электролита в растворе, можно оценить, выпадет ли в данных условиях осадок. Для этого необходимо подставить активности ионов в выражение (8.25) и полученное значение сравнить со справочным (табличным). Осадок выпадет, если полученное значение произведения активностей ионов превышает табличное.

В соответствии с уравнением (8.25) при увеличении активности одного из ионов малорастворимого электролита активность второго иона уменьшается. Поэтому, если в раствор малорастворимого электролита внести какой-нибудь хорошо растворимый сильный электролит, содержащий одноименный ион, то растворимость малорастворимого электролита уменьшится. Например, при добавлении Na_2CO_3 в раствор $CaCO_3$ повысится концентрация иона CO_3^{2-} и поэтому уменьшится концентрация иона Ca^{2+} и соответственно снизится растворимость $CaCO_3$. Таким методом можно осаждать из раствора малорастворимые электролиты.

Гидролиз солей. *Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями.* В результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^-, сообщающее раствору кислотные или 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 основаниями, например KCl.

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, например CH_3COONa. Соль в растворе полностью диссоциирует на ионы:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Вода, как уже указывалось, является слабым электролитом:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Ионы водорода воды взаимодействуют с ацетат-ионами с образованием слабой уксусной кислоты

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

Таким образом, гидролиз в ионной форме можно представить уравнением

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

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 гидролизованных молекул $c_{гидр}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита:

$$\beta = c_{гидр}/c. \qquad (8.26)$$

Степень гидролиза, как правило, невелика. Так, в 0,1 М CH_3COONa при 298 К она составляет примерно 10^{-4}, т. е. в этих растворах гидролизована лишь одна из 10 000 молекул. Причина столь низкой степени гидролиза кроется в том, что один из участников реакции – вода является очень слабым электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ. Степень гидролиза возрастает с увеличением температуры, поскольку гидролиз – процесс эндотермический.

Принимая для упрощения, что в разбавленных растворах активность ионов мало отличается от их концентрации $c_{иона} = a_{иона}$, запишем константу равновесия реакции гидролиза:

$$K_c = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

или в общем виде для реакции гидролиза аниона слабой кислоты

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

$$K_c = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}.$$

Так как концентрация воды при гидролизе изменяется очень мало, то принимаем ее постоянной и умножая на константу равновесия получим константу гидролиза $K_г$:

$$K_c[H_2O] = K_г = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}. \qquad (8.27)$$

Умножая числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов водорода, получаем

$$K_г = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]}.$$

Как указывалось ранее $[OH^-][H^+] \approx K_в$, а отношение $\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ является константой диссоциации $K_д$ слабой кислоты HA. Таким образом, константа гидролиза равна отношению ионного произведения воды и константы диссоциации слабого электролита:

$$K_г = K_в/K_д . \qquad (8.28)$$

Если выразить концентрацию ионов и молекул при установлении равновесия

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

через степень гидролиза β и исходную концентрацию иона c, то получаем, что

$$[CH_3COOH] = [OH^-] = \beta c, \text{ а } [CH_3COO^-] = (1 - \beta)c.$$

Подставив эти значения в уравнение (8.27), получим:

$$K_г = K_в/K_д = \beta^2 c/(1 - \beta). \qquad (8.29)$$

Если $\beta \ll 1$, то

$$K_г = \beta^2 c. \qquad (8.29а)$$

Отсюда следует, что

$$\beta = \sqrt{K_г/c} .$$

Как видно, степень гидролиза возрастает с уменьшением концентрации гидролизующегося иона. По уравнению (8.29а) можно найти равновесную концентрацию гидроксид-иона:

$$[OH^-] = \beta c = \sqrt{K_г c} \qquad (8.30)$$

Если принять, что $a \approx c$, то $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg\sqrt{K_г c} = -\lg\sqrt{K_в/K_д c}$.

Отсюда легко вычисляется pH раствора соли

$$pH = pK_в - pOH = pK_в - \lg\sqrt{K_г c}.$$

Если гидролизу подвергается многоосновной анион, то гидролиз протекает по стадиям:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Константа гидролиза по первой ступени значительно выше, чем константа гидролиза по последней ступени. Например, для гидролиза CO_3^{2-}, при 298 K

$$K_{г,1} = 2 \cdot 10^{-4};\ K_{г,2} = 2{,}2 \cdot 10^{-8}.$$

Поэтому, при расчете концентраций ионов $[OH^-]$ или $[H^+]$, второй и третьей ступенью гидролиза обычно пренебрегают. Анализ уравнений гидролиза показывает, что в уравнении (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

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

равна

$$K_г = \frac{K_в}{K_{д,2}} = \frac{10^{-14}}{4{,}8 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4}.$$

А константа гидролиза иона PO_4^{3-} по первой ступени

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

равна

$$K_г = \frac{K_в}{K_{д,3}} = \frac{10^{-14}}{7{,}3 \cdot 10^{-12}} = 7{,}7 \cdot 10^{-3}.$$

Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием, например NH_4Cl.

В растворе соль NH_4Cl диссоциирована

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Гидролизу подвергается ион слабого основания, NH_4^+

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

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), но лишь с тем исключением, что в уравнения (8.28) и (8.29) входит константа диссоциации слабого основания.

Равновесную концентрацию ионов водорода можно вычислить из уравнения, аналогичного уравнению (8.30)

$$[H^+] = \beta c = \sqrt{K_г c}.$$

Соответственно водородный показатель среды при $a_{H^+} = [H^+]$ рассчитывается по уравнению

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\sqrt{K_г c} = -\lg\sqrt{K_в / K_д c}\ .$$

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, например NH_4F

$$NH_4F \rightarrow NH_4^+ + F^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$
$$F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-$$

Как видно, в результате гидролиза образуются как ионы водорода, так и ионы гидроксида. Константа гидролиза зависит от константы диссоциации как слабого основания $K_{д,о}$, так и слабой кислоты $K_{д,к}$

$$K_г = \frac{K_в}{K_{д,к} K_{д,о}}. \qquad (8.31)$$

Степень гидролиза и концентрация ионов водорода в этом случае не зависят от исходной концентрации соли:

$$\beta = \sqrt{K_г} = \sqrt{K_в / (K_{д,к}\ K_{д,о})}, \qquad (8.32)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_в\ K_{д,к} / K_{д,о}}, \qquad (8.33)$$

$$pH = 0{,}5\left(pK + pK_{д,к} - pK_{д,о}\right). \qquad (8.34)$$

Как видно, в зависимости от соотношения $pK_{д,к}$ и $pK_{д,о}$ среда может иметь как кислую, так и основную реакцию.

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 используется в технике при получении ценных продуктов из древесины, жиров и других веществ.

Итак, при гидролизе солей, образованных слабыми кислотами или (и) основаниями, происходит 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:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$K_2[Zn(CN)_4] \rightarrow 2K^+ + [Zn(CN)_4]^{2-}$$

Комплексы (комплексные ионы), в свою очередь, диссоциируют как слабые электролиты, причем диссоциация их происходит как многоступенчатый процесс, например:

$$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows [Zn(CN)_3]^- + CN^- \qquad K_1$$
$$[Zn(CN)_3]^- \rightleftarrows [Zn(CN)_2] + CN^- \qquad K_2$$
$$[Zn(CN)_2] \rightleftarrows [ZnCN]^+ + CN^- \qquad K_3$$
$$[ZnCN]^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + CN^- \qquad K_4$$
$$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4CN^- \qquad K_н$$

Константа суммарной реакции диссоциации комплекса $K_н$ называется **константой нестойкости** и равна произведению констант ступенчатых диссоциаций

$$K_н = K_1 K_2 K_3 K_4.$$

В соответствии с уравнением равновесия суммарной реакции диссоциации комплекса константу реакции можно выразить уравнением

$$K_н = \frac{a_{Zn^{2+}} a^4_{CN^-}}{a_{[Zn(CN)_4]^{2-}}}$$

или в общем виде для диссоциации комплекса

$$[MX_n]^z \rightleftarrows M^{n+} + nX^m$$

$$K_н = \frac{a_{M^{n+}} a^n_{X^m}}{a_{(MX_n)^z}}, \qquad (8.35)$$

где z — заряд комплекса; n^+ — заряд комплексообразователя; m - заряд лиганда.

Значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приведены в приложении 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, легко 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. Константа процесса, обратного диссоциации комплекса, т. е. процесса образования комплекса, называ-

ется константой устойчивости комплекса. Например, константа образования цианистого комплексного иона цинка

$$Zn^{2+} + 4CN^- \leftrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}$$

или константа устойчивости этого комплекса, равна

$$K_y = \frac{a_{[Zn(CN)_4]^{2-}}}{a_{Zn^{2+}}\, a^4_{CN^-}},$$

$$K_y = 1/K_н.$$

Константа устойчивости и соответственно прочность комплекса зависит 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 относятся катионы, имеющие большое отношение заряда к радиусу, малую поляризуемость и не имеющие легко возбудимых электронов. К этому классу относятся ионы *s*- и *p*-металлов (за исключением таллия, свинца и висмута), *d*-элементы III, IV и V групп. К мягким кислотам относятся ионы, имеющие небольшое отношение заряда к радиусу, высокую поляризуемость и несколько легко возбудимых электронов. К ним относятся ионы *d*-металлов VI и VII групп (кроме хрома), железа, 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 относятся лиганды, донорные атомы которых находятся во втором периоде системы Д.И. Менделеева (C, N, O, F), к мягким основаниям относятся остальные лиганды. Согласно правилу Пирсона жесткие кислоты предпочитают координировать жесткие основания, а мягкие кислоты — мягкие основания. При соблюдении этого правила прочность комплексов выше, чем в случаях нарушения этого правила. Например, прочность комплекса $[AlF_4]^-$ выше прочности комплекса $[AlBr_4]^-$. На значение констант устойчивости комплексов влияет положение лигандов в спектрохимическом ряду (см. § 3.4). Хелатные комплексы обычно прочнее нехелатных комплексов. Прочность ацидокомплексов обычно растет с уменьшением констант диссоциации кислот. Наименее склонны к комплексообразованию анионы сильных кислот со сложными анионами, такие как $HClO_4$, $HBrO_4$, HBF_4, HPF_6. При одинаковых лигандах прочность комплексов растет с увеличением заряда иона, например, в ряду

$$Na^+ < Ca^{2+},\ Y^{3+} < Ti^{4+}$$

и с уменьшением размера ионов, например, в ряду

$$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$$

Прочность комплекса возрастает с увеличением его 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) оболочки равно 18, поскольку в этом случае возникает электронная конфигурация, соответствующая конфигурации атомов благородных газов (Kr и Xe). В качестве примера комплексов, в которых соблюдается правило 18 электронов, можно привести $[Cr(CO)_6]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CO)_4]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co_2(CO)_8]$, $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

Образование комплексов широко используется для растворения трудно растворимых солей, в частности, в энергетике, в фотографии, в химическом анализе, для разделения ионов металлов и для других целей.

Ионный обмен. *Процесс обмена ионов, находящихся в твердой фазе с ионами раствора, называется ионным обменом.* Твердое вещество при этом не растворяется в растворе. Это либо природные вещества, например, цеолиты и сложные алюмосиликаты щелочных или щелочно–земельных металлов М общей формулы $M_xO \cdot (Al_2O_3 \times \times xSiO_2 \cdot yH_2O)$, 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 твердом веществе остаются заряды другого знака. Ионы, перешедшие в раствор, притягиваются к поверхности твердого тела электростатическими силами его заряженных частиц. Эти ионы могут замещаться другими ионами того же знака заряда. Вещества, которые способны обменивать свои ионы на катионы раствора, называются катионообменниками (катионитами), а на анионы раствора – анионообменниками (анионитами).

Равновесие катионного обмена можно записать в виде

$$R^- H^+(\text{и}) + Na^+(\text{р-р}) \rightleftarrows R^- Na^+(\text{и}) + H^+(\text{р-р})$$

где и — ионит, р-р — раствор.

В данном случае катионит находился в форме Н-катионита, а после обмена превратился в Na-катионит, в раствор перешел ион водорода. Ионный обмен происходит в соответствии с законом эквивалентов, т. е. моль эквивалентов одних ионов обменивается с молем эквивалентов других ионов. При введении в раствор кислоты равновесие ионного обмена сместится влево и произойдет регенерация катионита, который снова перейдет в Н-форму.

Равновесие анионного обмена можно представить следующим уравнением:

$$R^+ OH^+(и) + Cl^-(р\text{-}р) \rightleftarrows R^+ Cl^-(и) + OH^-(р\text{-}р)$$

В данном случае анионит в ОН-форме в результате ионного обмена переходит в хлоридную форму, а в раствор поступают гидроксид-ионы. При введении в воду щелочи равновесие смещается влево, и анионит регенерируется, превращаясь снова в ОН-форму.

Ионный обмен широко используется для удаления из природных и сточных вод тех или иных ионов или солей. Например, из природных вод удаляют ионы кальция по реакции

$$2R^- Na^+(и) + Ca^{2+}(р\text{-}р) \rightleftarrows R_2^- Ca^{2+}(и) + 2Na^+(р\text{-}р)$$

Для этого ионит в виде порошка засыпают в колонку и пропускают очищаемый раствор. После насыщения ионами кальция катионит регенерируют, пропуская через него раствор хлорида натрия.

Если раствор, содержащий те или иные соли, пропустить через катионит в Н-форме, то, как было показано ранее, в катионит перейдут из раствора катионы соли, а в раствор — ионы H^+. Если раствор после катионита направить в колонку с анионитом в ОН-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 проводится химическое обессоливание природных и сточных вод, т. е. удаление анионов и катионов солей с помощью ионитов.

Итак, в растворах электролитов устанавливается равновесие, которое может смещаться в сторону образования малорастворимых твердых или газообразных веществ, слабых электролитов, в том числе комплексов, а также ионов, закрепленных на ионитах.

Вопросы и задачи для самоконтроля

8.15. Сформулируйте определение произведения растворимости.

8.16. Рассчитайте, можно ли приготовить 0,05 М AgBr при 298 К.

8.17. Вычислите pH 0,05 М раствора: а) KF; б) NH_4Cl; в) NH_4CN.

8.18. Определите концентрацию ионов Fe^{2+} в 0,1 М $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и 0,1М CN^-.

8.19. Сформулируйте определение ионного обмена. Какая масса ионов кальция перешла из раствора, если в раствор поступило 0,1 моль ионов Na^+?

8.20. Напишите формулы карбонильных комплексов молибдена, вольфрама, родия с учетом правила 18 электронов.

§ 8.7. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

В §§8.1–8.6 рассматривались истинные растворы, представляющие собой гомогенную смесь компонентов. Истинные растворы содержат молекулы или атомы, размеры которых обычно не превыша-

ют $5 \cdot 10^{-9}$ м (5 нм). При увеличении размеров частиц система становиться гетерогенной, состоящей из двух или более фаз с сильно развитой 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:

а) взвеси (суспензии, эмульсии), у которых частицы имеют размер 1000 нм (10^{-6} м) и более;

б) коллоидные системы, размер частиц которых лежит в пределах от 1 до 500 нм (10^{-9} м ÷ $5 \cdot 10^{-7}$ м).

Дисперсные системы также классифицируются по агрегатным состояниям дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл. 8.5).

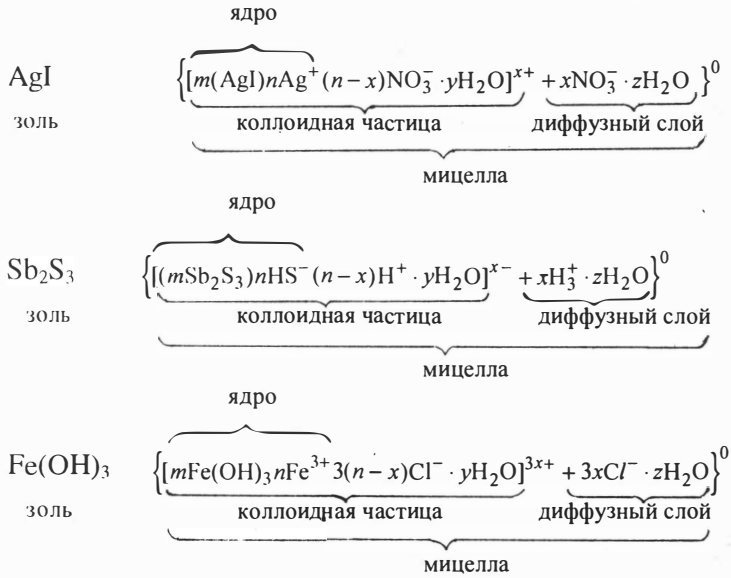
Таблица 8.5. **Типы дисперсных систем**

Тип дисперсной системы	Фазовое состояние		Примеры
	дисперсионной среды	дисперсной фазы	
Аэрозоль	Газ	Жидкая	Туман, облака
Аэрозоль	Газ	Твердая	Дым, пыль
Пена	Жидкая	Газ	Взбитые сливки, мыльная пена
Эмульсия	Жидкая	Жидкая	Молоко, майонез
Золь	Жидкая	Твердая	Краски
Твердая эмульсия	Твердая	Жидкая	Масло
Гель	Твердая	Жидкая	Желе, агар-агар

Коллоидные растворы. Коллоидное состояние характерно для многих веществ, если их частицы имеют размер от 1 до 500 нм. Легко показать, что суммарная поверхность этих частиц огромна. Если предположить, что частицы имеют форму шара с диаметром 10 нм, то при общем объеме этих частиц 1 $см^3$ они будут иметь площадь поверхности порядка 10^2 $м^2$. Как указывалось ранее, 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 ио-

нов. Коллоидная частица имеет сложное строение. Она включает в себя ядро, адсорбированные ионы, противоионы и растворитель. Существуют лиофильные (гидрофильные) коллоиды, в которых растворитель взаимодействует с ядрами частиц, и лиофобные (гидрофобные) коллоиды, в которых растворитель не взаимодействует с ядром частиц. Растворитель входит в состав гидрофобных частиц лишь как сольватная оболочка адсорбированных ионов или при наличии стабилизаторов (ПАВ), имеющих лиофобную и лиофильные части.

Приведем несколько примеров коллоидных частиц:



Как видно, ядро состоит из электронейтрального агрегата частиц с адсорбированными ионами элементов, входящих в состав ядра (в данных примерах ионами 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 противоионов. Вокруг частиц находится 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 размером от 1 до 500 нм, подобрать дисперсионную среду, в которой не растворяется

вещество частиц, и обеспечить устойчивость частиц. В качестве вещества коллоидных частиц в водных средах служат 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 методе применяют различные диспергаторы, например коллоидные мельницы. Во втором случае обычно используют методы осаждения: гидролиз, окисление, восстановление, нейтрализация. Например, в результате гидролиза солей железа (III) получают его гидроксид:

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$$

Для повышения устойчивости коллоидов в раствор вводят стабилизаторы, например ПАВ, или ионы вещества, из которого состоит частица. В природе идут 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 путь светового луча, проходящего через совершенно прозрачный коллоидный раствор, сбоку на темном фоне, то он становится видимым. Этот оптический эффект называется конусом Тиндаля (рис. 8.7). Он вызывается рассеянием света частицами дисперсной фазы коллоидного раствора и является следствием коллоидной степени дисперсности этих частиц. При сильном увеличении каждая частица в конусе Тиндаля кажется светящейся точкой. Размеры и форму частиц нельзя установить, можно лишь подсчитать их число.

Частицы дисперсной фазы золей по своим размерам меньше длин волн лучей видимого света* . Поэтому они рассеивают свет, причем довольно интенсивно, но не отражают его. Частицы в грубодисперсных системах отражают свет, их величину и форму часто можно установить без оптического увеличения. Эффект Тиндаля можно наблюдать в темноте при прохождении луча света через запыленное и накуренное помещение.

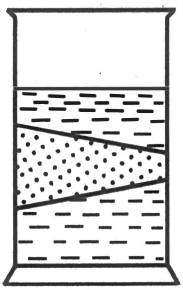


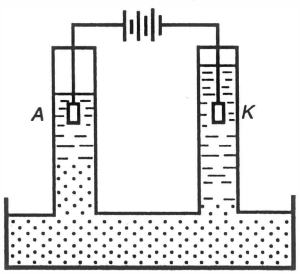
Рис. 8.7. Эффект Тиндаля

* Длина волны наиболее коротковолновых фиолетовых лучей составляет приблизительно 400 нм.

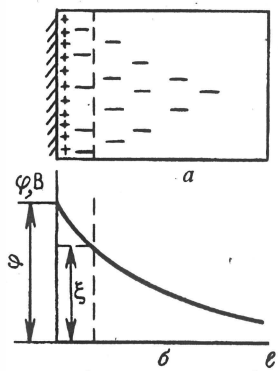
Кинетические свойства коллоидных растворов. Для коллоидных растворов характерно движение частиц дисперсной фазы, вызываемое беспорядочными ударами со стороны молекул среды, находящихся в тепловом движении. Его впервые наблюдал шотландский ботаник Броун. Именно поэтому движение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде золя называется б р о у н о в с к и м . Если частица велика, то она испытывает одновременно множество ударов со всех сторон, в результате чего эти удары взаимно уравновешиваются. Частица коллоидной степени дисперсности, как очень малая, никогда не испытывает одинаково сильных и частых ударов со всех сторон, и в одно мгновение более сильным оказывается удар с одной стороны, а в следующее мгновение – с другой. В результате направление движения каждой частицы подвергается непрерывному и притом беспорядочному изменению.

Изучение броуновского движения показало, что кинетические свойства коллоидных растворов близки кинетическим свойствам истинных растворов. Однако скорости перемещения частиц в коллоидных растворах меньше, чем в истинных (это связано с размерами частиц).

Кроме того, движение частиц молекулярной степени дисперсности нельзя наблюдать в микроскоп.



Р и с . 8.8. Схема устройства для демонстрации электрофореза



Р и с . 8.9. Двойной электритрический слой:
а) распределение зарядов;
б) падение потенциала в двойном слое

Электрические свойства коллоидных растворов. В 1909 г. проф. Московского университета Ф.Ф.Рейсс наблюдал воздействие постоянного электрического тока на диспергированную в воде глину и на этом основании описал электрические свойства коллоидных рас-

творов. Частицы дисперсной фазы (глины) перемещались к аноду, где вследствие их большого скопления наблюдалось помутнение раствора. Частицы же дисперсионной среды (воды) перемещались к катоду, где наблюдалось повышение уровня прозрачной жидкости (рис. 8.8). Направленное движение частиц к электродам говорило об их заряде, причем стало ясным, что дисперсная фаза несет на себе заряд, противоположный по знаку заряду среды. Движение частиц дисперсной фазы к одному из электродов при пропускании через золь постоянного электрического тока получило название электрофореза, а движение частиц дисперсионной среды – электроосмоса.

Итак, 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 (дзета)-потенциалом (рис. 8.9). Электрокинетический потенциал определяется толщиной и зарядом диффузного слоя, которые зависят от концентрации и заряда противоионов и температуры. Его значение 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 растворов одинакова по всему объему системы и при правильном хранении не изменяется во времени.

Электрические свойства коллоидных растворов объясняют их агрегативную устойчивость, которая проявляется в том, что частицы дисперсной фазы в коллоидном растворе не укрупняются, не слипаются. Сохранение коллоидной степени дисперсности во времени обусловлено прежде всего наличием одноименного электрического заряда частиц дисперсной фазы, вызывающего их взаимное отталкивание. С увеличением 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 $m\mathrm{M} \cdot l\mathrm{H_2O}$, где М – основное вещество ядра частицы (нерастворимая кислота, основание и др.). Формула мицеллы золя

$$\{\overbrace{[\underbrace{m\mathrm{M} \cdot l(\mathrm{H_2O})n\mathrm{A}^+}_{\text{ядро}}(n-x)\mathrm{B}^- \cdot y\mathrm{H_2O}]^{x+}}^{\text{частица}} + x\mathrm{B}^- \cdot z\mathrm{H_2O}\}^0$$

Такие коллоидные растворы называют гидрофильными. Гидрофильные коллоидные растворы приближаются по свойствам к истинным растворам. Это, как правило, золи органического происхождения. Коллоидные растворы большинства неорганических веществ имеют гидрофобный характер*.

Агрегативная устойчивость гидрофильных золей особенно велика, так как при наличии защитного действия одноименного заряда коллоидных частиц и общей гидратной оболочки ядра добавляется еще защитное действие гидратной оболочки ядра $l\mathrm{H_2O}$.

Гели и твердые коллоиды. При длительном хранении гидрофильные золи переходят в особое "студнеобразное" коллоидное состояние. В таком виде их называют гелями. Структура геля такова, что мицеллы не разрушаются, а просто связываются друг с другом, образуя своеобразные ячейки, внутри которых сохраняется среда H_2O. Гель можно высушить, превратив его в твердый коллоид (рис. 8.10).

Примером гидрофильного золя может служить золь желатина. В продаже имеется твердый коллоид желатина. При набухании в воде образуется гель. При нагревании геля («студня») образуется золь. Все процессы обратимы:

$$\text{Золь} \rightleftarrows \text{Гель} \rightleftarrows \text{Твердый коллоид}$$

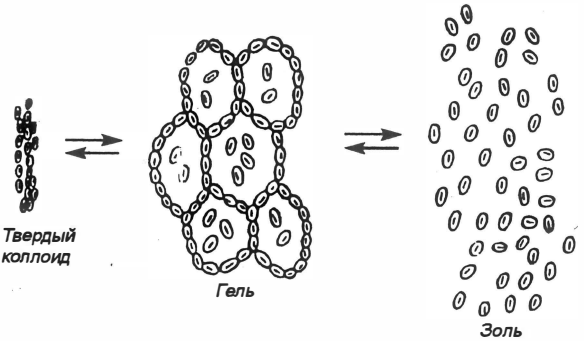
Сохранение во всех состояниях мицеллярной структуры связано с высокой устойчивостью гидрофильной коллоидной системы.

---

* Некоторые коллоидные системы являются переходными от гидрофильных к гидрофобным, например золь кремниевой кислоты:

$$\{[(m\mathrm{SiO_2} \cdot l\mathrm{H_2O})n\mathrm{SiO_3^{2-}}2(n-x)\mathrm{H}^+ \cdot y\mathrm{H_2O}]^{2x-} + 2x\mathrm{H}^+ \cdot z\mathrm{H_2O}\}^0$$

Коагуляция коллоидных растворов. Устойчивость золя можно нарушить, устранив одноименный заряд коллоидных частиц и защитную гидратную оболочку. На границе раздела коллоидная частица — среда устанавливаются два равновесия:



Р и с . 8.10. Обратимые процессы перехода золя в гель и геля в твердый коллоид

$$\text{Противоионы в коллоидной частице} \rightleftarrows \text{Противоионы в среде} \quad (1)$$

$$\text{Вода в коллоидной частице} \rightleftarrows \text{Вода в среде} \quad (2)$$

Если сместить равновесие (1) влево, то возрастет число противоионов в коллоидной частице и уменьшится ее заряд. Уменьшение заряда частицы приведет, в свою очередь, к уменьшению числа молекул воды в гидратной оболочке коллоидной частицы, т.е. к смещению равновесия (2) в правую сторону. Устойчивость коллоидной системы нарушится. При некоторых условиях число противоионов в коллоидной частице может стать таким, что их заряд полностью нейтрализует заряд зарядообразующих ионов, т. е. коллоидная частица станет незаряженной. При этом ζ-потенциал становится равным нулю. Такое состояние коллоидной частицы называется изоэлектрическим. Гидратная оболочка частицы в изоэлектрическом состоянии в значительной мере разрушена. Коллоидные частицы не защищены и при столкновениях слипаются, укрупняются. Процесс укрупнения частиц, потеря агрегативной устойчивостн золя называется коагуляцией. Коагуляция золя приводит к потере его кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка.

Рассмотрим схему нарушения устойчивости коллоидного раствора на примере золя $Fe(OH)_3$:

$$\{[(m\mathrm{Fe(OH)_3})n\mathrm{Fe^{3+}}3(n-x)\mathrm{Cl^-}\cdot y\mathrm{H_2O}]^{3x+} + 3x\mathrm{Cl^-}\cdot z\mathrm{H_2O}\}^0$$

На границе раздела дисперсная фаза – дисперсионная среда устанавливаются равновесия согласно (1) и (2):

$$3(n\text{-}x)\mathrm{Cl^-} \rightleftarrows 3x\mathrm{Cl^-} \quad (1a)$$

$$y\mathrm{H_2O} \rightleftarrows z\mathrm{H_2O} \quad (2a)$$

Коагуляция золя связана со смещением равновесия (1а) в левую сторону, а равновесия (2а) в правую. Состав частиц при этом изменяется: они теряют заряд и защитную гидратную оболочку:

$$[(m\mathrm{Fe(OH)_3})n\mathrm{Fe^{3+}}\,3n\mathrm{Cl^-}]^0$$

Нейтральные частицы укрупняются (коагулируют) и образуют осадок состава

$$[(m\mathrm{Fe(OH)_3}\,nFe^{3+}\,3n\mathrm{Cl^-}]^0_p$$

где p — число слипшихся частиц в коагуляторе.

Одним из основных методов коагуляции служит введение в коллоидную систему электролита, имеющего противоионы по отношению к заряженным коллоидным частицам. Например, в растворе с отрицательно заряженными коллоидными частицами вводят сульфаты алюминия или железа. В результате заряд коллоидных частиц нейтрализуется. Кроме того при этом происходит гидратация ионов электролита за счет молекул H_2O из дисперсионной среды. Равновесие $yH_2O \rightleftarrows zH_2O$ нарушается и смещается в сторону пополнения воды в среде: $yH_2O \rightarrow zH_2O$, 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 и железа с переходом в раствор ионов Al^{3+} и Fe^{2+}.

Коллоидные растворы в природе и технике. В природной воде содержится часть примесей 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 применяется электрогазоочистка 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 называется 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 сельскохозяйственными вредителями и сорняками применяются в коллоидном состоянии. В коллоидном состоянии нахо-

дятся многие составные части живых организмов: кровь, лимфа, внутриклеточная жидкость. Поэтому для лечения некоторых болезней широко используется введение в организм лекарств методом электрофореза.

Таким образом, в коллоидном состоянии могут находиться многие вещества. Электрический заряд и гидратная (сольватная) оболочка коллоидных частиц обеспечивает устойчивость коллоидных систем, а также придает им особые электрические и кинетические свойства. Снятие электрического заряда и удаление гидратной оболочки частиц приводит к разрушению коллоидных систем.

Вопросы для самоконтроля

8.21. Какие типы дисперсных систем вы знаете?
8.22. Объясните механизм устойчивости коллоидных систем.
8.23. Что такое электрофорез? Укажите области его применения.
8.24. Что такое коагуляция? Какие способы коагуляции вы знаете?

Глава девятая

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

В гл. 8 были рассмотрены реакции, в которых происходит обмен ионами или атомами между соединениями (обменные реакции). Другим типом реакций являются окислительно-восстановительные, сопровождающиеся перемещением электронов от одних частиц к другим. К окислительно–восстановительным можно отнести реакции с раздельным протеканием окисления и восстановления (электрохимические). Ввиду некоторых особенностей электрохимические реакции выделяются в особый класс процессов. 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 (С.О.) понимается воображаемый заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Определение степени окисления проводят, используя следующие правила:

1. Степень окисления элемента в простом веществе, например, в металле или в 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 $\overset{+1\ -1}{Na\,I}$, $\overset{+2\ -1}{Mg\,Cl_2}$, $\overset{+3\ -1}{Al\,F_3}$, $\overset{+4\ -1}{Zr\,Br_4}$.

3. В соединениях с ковалентными полярными связями отрицательный заряд относят к более электроотрицательному элементу, причем принимают следующие степени окисления:

а) для фтора (ЭО-4) С.О. = -1;

б) для кислорода (ЭО = 3,5) С.О. = -2, за исключением пероксидов, где С.О. = -1, надпероксидов (С.О. = $-^1/_2$), озонидов (С.О. = $-^1/_3$) и OF_2 (С.О. = +2);

в) для водорода (ЭО = 2,0) С.О. = +1, за исключением солеобразных гидридов, например LiH, где С.О. = -1;

г) для щелочных и щелочно-земельных металлов (ЭО = 0,7–1,0) С.О. = +1 и +2 соответственно.

4. Алгебраическая сумма С.О. элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе — заряду иона.

Понятие С.О. для большинства соединений имеет условный характер, так как не отражает реальный эффективный заряд атома. Однако это понятие весьма широко используется в химии.

Большинство элементов могут проявлять переменную С.О. в соединениях. В качестве примера рассчитаем С.О. азота в соединениях KNO_2 и HNO_3. Степень окисления водорода и щелочных металлов в соединениях равна +1, а С.О. кислорода –2. Соответственно С.О. азота равна

$$KNO_2 \quad 1 + x + 2(-2) = 0,\ x = +3\ ,$$
$$HNO_3 \quad 1 + x + 3(-2) = 0,\ x = +5\ .$$

Аналогичным способом можно определить степень окисления элементов в любых соединениях. Для примера приведем соединения азота с разными степенями его окисления:

$$\overset{-3\ +1}{N\,H_3},\ \overset{-2\ +1}{N_2\,H_4},\ \overset{-1\ +1\ -2+1}{N\,H_2\,O\,H},\ \overset{0}{N_2},\ \overset{+2-2}{N\,O},\ \overset{+1\ +3-2}{Na\,N\,O_2},\ \overset{+4-2}{N\,O_2},\ \overset{+1+5-2}{K\,N\,O_3}$$

Максимальная, а для неметаллов и минимальная степени окисления имеют периодическую зависимость от порядкового номера в периодической системе элементов, 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 веществом, т. е. повышение степени окисления элемента.* В качестве примера

рассмотрим реакцию окисления цинка: $Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$. Как видно, С.О. цинка повышается от 0 до +2. *Вещества, отдающие свои электроны в процессе реакции, называют восстановителями.* В данной реакции восстановителем является цинк. В результате реакции С.О. элемента возрастает. Это значит, что вещество из восстановленной формы превращается в окисленную. Для приведенной реакции восстановленной формой вещества будет металлический цинк, а окисленной формой — ионы Zn^{2+}.

К типичным восстановителям относятся простые вещества, атомы которых имеют малую ЭО (см.гл.1), например металлы, водород, углерод, анионы, атомы которых находятся в низкой или низшей степени окисления, например Cl^-, H_2PO^-, а также углеводороды, азотоводороды, бороводороды и др.

Восстановление – это смещение электронов к веществу или понижение степени окисления элемента. Например, реакция восстановления иона Cu^{2+}

$$Cu^{2+} + 2e = Cu^0$$

Вещество, принимающее электроны, называется окислителем. В данной реакции окислителем будет ион Cu^{2+}. В результате реакции степень окисления элемента понижается. Поэтому можно сказать, что вещество из окисленной формы превращается в восстановленную.

К типичным окислителям относятся простые вещества, атомы которых характеризуются высокой ЭО, например галогены и кислород, соединения кислорода, например пероксиды, соединения благородных газов, например KrF_6, катионы и анионы, содержащие атомы с высокой С.О., например Fe^{3+}, Pb^{4+}, Ce^{4+}, NO_3^-, CrO_4^-, 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:

$$\overset{0}{C} + \overset{0}{O_2} = \overset{+4}{C}\overset{-2}{O_2}$$

При взаимодействии металлического цинка с ионами меди (рис.9.1) восстановитель (Zn) отдает свои электроны окислителю – ионам меди (Cu^{2+}). Суммарная реакция:

$$Zn + Cu^{+2} = Zn^{+2} + Cu$$

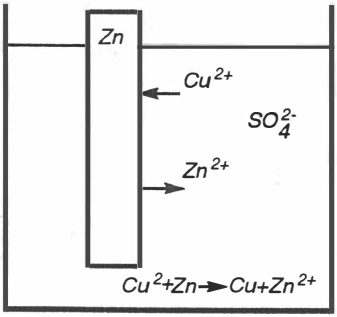


Рис. 9.1. Взаимодействие цинка с ионами меди (контактное осаждение меди на цинке) в растворе

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

$$\overset{-2}{N_2}\overset{+1}{H_4} = \overset{0}{N_2} + 2\overset{0}{H_2}$$

В данной реакции С.О. азота увеличивается (окисление), а С.О. водорода уменьшается (восстановление). В некоторых окислительно-восстановительных реакциях происходит окисление и восстановление атомов или ионов одного и того же элемента, например

$$3H_2\overset{+6}{Mn}O_4 = 2H\overset{+7}{Mn}O_4 + \overset{+4}{Mn}O_2 + 2H_2O$$

В окислительно-восстановительных реакциях наряду с окислителями и восстановителями могут участвовать ионы или молекулы среды. Например, в реакции окисления сульфита калия перманганатом калия участвует серная кислота:

$$5K_2\overset{+4}{S}O_3 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3H_2\overset{+6}{S}O_4 = 6K_2SO_4 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 3H_2O$$

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Уравнения окислительно-восстановительных реакций имеют очень сложный характер, и их составление представляет иногда трудную задачу. Предложено несколько методов составления этих уравнений. Рассмотрим метод электронного баланса, при котором учитывается: а) сумма электронов, отдаваемых всеми восстановителями, которая равна сумме электронов, принимаемых всеми окислителями; б) одинаковое число одноименных атомов в левой и правой частях уравнения; в) число молекул воды (в кислой среде) или ионов гидроксида (в щелочной среде), если в реакции участвуют атомы кислорода. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций легче провести в несколько стадий: 1) установление формул

исходных веществ и продуктов реакции; 2) определение степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакции; 3) определение числа электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, и коэффициентов при восстановителях и окислителях; 4) определение коэффициентов при всех исходных веществах и продуктах реакции исходя из баланса атомов в левой и правой частях уравнения.

Составим уравнение реакции окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой среде. Так как реакция протекает в кислой среде, то в левой части уравнения кроме окислителя и восстановителя должна быть кислота. Продуктами реакции являются сульфаты марганца (II), калия, железа (III) и вода.

1. Запишем схему реакции без коэффициентов

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Определим С.О. элементов

$$\overset{+1\ +7\ -2}{K\,Mn\,O_4} + \overset{+2\ +6\ -2}{Fe\,S\,O_4} + \overset{+1\ +6\ -2}{H_2\,S\,O_4} \rightarrow \overset{+2\ +6\ -2}{Mn\,S\,O_4} + \overset{+3\ +6\ -2}{Fe_2(S\,O_4)_3} + \overset{+1\ +6\ -2}{K_2\,S\,O_4} + \overset{+1\ -2}{H_2\,O}$$

Как видно, С.О. меняется только у марганца и железа, у первого она понижается (восстановление), у второго – повышается (окисление).

3. Определим число электронов, отдаваемых восстановителем $FeSO_4$ и принимаемых окислителем $KMnO_4$:

$$\overset{+7}{K\,Mn\,O_4} + 2\,\overset{+2}{Fe\,SO_4} \rightarrow \overset{+2}{Mn\,SO_4} + \overset{+3}{Fe_2(SO_4)_3}$$

$+5e$ (Mn), $-2e$ (Fe)

Как видно, Mn^{7+} принимает пять, а два иона Fe^{2+} отдают два электрона. Кратное число отдаваемых и принимаемых электронов равно 10. Отсюда легко найти коэффициенты перед окислителем и восстановителем в уравнении реакции

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3$$

4. Подведем баланс всех атомов в левой и правой частях уравнений и определим коэффициенты при всех веществах. В левой части уравнения имеются два атома калия, поэтому для баланса по калию следует записать в правую часть уравнения молекулу сульфата калия:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

После этого число групп SO^{2-}_4 в правой части уравнения стало на 8 больше, чем в левой части уравнения, поэтому для баланса по группам SO^{2-}_4 необходимо в левую часть уравнения записать 8 молекул H_2SO_4:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

В левой части уравнения имеется 16 атомов водорода, в то время как в правой части атомов водорода пока нет. Поэтому для баланса по водороду необходимо записать в правую часть уравнения 8 молекул воды:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

Число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения одинаково, поэтому данное уравнение является окончательным.

Рассмотренный многоступенчатый метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций приведен для понимания логики решения этой задачи. По мере появления опыта число промежуточных уравнений может быть уменьшено, а в 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 энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции ниже нуля ($\Delta G<0$), то реакция может протекать в прямом направлении. Если указанная энергия выше нуля ($\Delta G>0$), то прямая реакция в данных условиях невозможна, а возможна лишь обратная реакция. Энергию Гиббса реакции можно рассчитать, зная энергии Гиббса реакций образования продуктов и исходных веществ, которые для стандартных состояний приводятся в справочниках. Рассмотрим для примера направление реакций взаимодействия магния и палладия с водой. Энергия Гиббса реакции

$$\overset{0}{Mg} + \overset{+1\ -2}{H_2O}(ж) = \overset{+2\ -2}{MgO} + \overset{0}{H_2}$$

при стандартных состояниях и 298 К равна –94,5 кДж/моль. Отсюда следует, что окисление магния водой в этих условиях возможно, а обратная реакция окисления водорода оксидом магния невозможна.

Энергия Гиббса реакции

$$\overset{0}{Pd} + \overset{+1\ -2}{H_2O}(ж) = \overset{+2\ -2}{PdO} - \overset{0}{H_2}$$

при стандартных состояниях и 298 К равна +126,5 кДж/моль. Отсюда окисление палладия водой при этих условиях невозможно, а обратная

реакция окисления водорода оксидом палладия вполне возможна. Следует напомнить, что термодинамика только указывает направление процессов. Реальная скорость процессов зависит от их кинетических констант и условий проведения (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 у растений (см. гл.7) и процессы дыхания у животных и человека. Процессы горения топлива, протекающие в топках котлов тепловых электростанций и в двигателях внутреннего сгорания и реактивных двигателях ракет, являются примерами технически важных окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительные процессы, протекающие в природе и технике, нередко наносят огромный ущерб природе и человеку. В качестве примера таких процессов могут служить коррозия металлов (см. гл.10), лесные 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 помещается 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:

$$\overset{+2}{Ni}Cl_2 + 2Na\overset{+1}{H_2}\overset{+1}{P}O_2 + 2\overset{+1}{H_2}O = \overset{0}{Ni} + 2Na\overset{+3}{H_2}\overset{+3}{P}O_3 + \overset{0}{H_2} + 2HCl$$

Как видно, в результате реакции происходит окисление гипофосфита (С.О. фосфора возрастает с +1 до +3), восстановление ионов Ni^{2+} до металлического никеля и ионов H^+ из воды до газообразного водорода.

Рассмотренный способ получения никелевых покрытий называется химическим никелированием. Этот способ широко используется в электронной и вычислительной технике, радиотехнике,

автоматике и электротехнике, для получения печатных схем, нанесения покрытий на поверхностях диэлектриков и полупроводников, при изготовлении микросхем. Химическим способом получают также покрытия серебром, медью и палладием.

При изготовлении печатных плат производят избирательное травление (окисление) пленки меди, нанесенной на полимер. В качестве окислителя обычно служит трихлорид железа. Основной реакцией этого процесса является:

$$Cu + Fe^{3+} \rightarrow Cu^{+} + Fe^{2+}$$

Остающаяся на поверхности полимера медь образует полосы определенной конфигурации.

В основе действия химических лазеров лежат окислительно-восстановительные реакции, например, $H_2 + Cl_2$, $H_2 + F_2$, $Cl_2 + HI$, $CO + O_2$. В химическом фтороводородном лазере, например, гексафторид серы SF_6 вводится в нагретый до 1000°С поток азота, при этом происходит диссоциация $SF_6 \rightarrow S + 3F_2$. При введении водорода образуется HF, возбуждающийся за счет выделения огромного количества энергии. В оптическом резонаторе HF отдает энергию в виде лазерного луча. Схема химического лазера приведена на рис.9.2. Основным достоинством химических лазеров является высокая концентрация энергии.

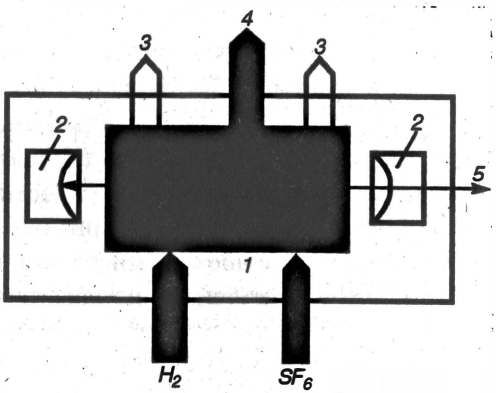


Рис. 9.2. Схема химического лазера: *1* — реактор; *2*— зеркало; *3* — отвод теплоты; *4* — отвод продуктов реакции; *5* — лазерный луч

Исследование космоса стало возможно вследствие использования реакций между такими сильными восстановителями, как водород, гидразин и керосин, и окислителями — кислородом и фтором.

Итак, в окислительно-восстановительных реакциях происходит перемещение электронов от одних частиц к другим (изменение С.О. 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.

Вопросы для самоконтроля

9.1. Какие из реакций, протекающих по схемам:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4(конц.) \rightarrow CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$KBr + KBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + MnO_2 + KOH$$

являются окислительно-восстановительными. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Укажите для каждой реакции, какое вещество является окислителем, какое — восстановителем.

9.2. Концентрацию Na_2SO_3 в растворе можно определить титрованием раствором $KMnO_4$, при этом образуется Na_2SO_4, $MnSO_4$ и другие вещества. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции.

9.3. Одной из реакций процесса получения серной кислоты является окисление 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 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 энергию Гиббса растворения меди при 298 К с помощью трихлорида железа, 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 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 298 К. Укажите пути ускорения реакции. Какие экологические последствия возможны при протекании процесса? Можете ли предложить другой восстановитель для этой цели, приведите уравнение реакции и рассчитайте стандартную энергию Гиббса этой реакции при 298 К.

9.6. В сточных водах некоторых предприятий содержится фенол C_6H_5OH, являющийся экологически вредным веществом (ПДК = 5мг/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 298 К в прямом направлении. Укажите пути ускорения реакции.

9.7. Для отбелки целлюлозы при производстве бумаги применяется 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 на основании полученных ранее знаний, что окислительная способность Вашего окислителя не ниже такой способности хлора. Укажите способы ускорения этой реакции.

§9.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называют электрохимическими процессами. Электрохимчические 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 замыкаются металлическим проводником. Ионным проводником (проводником 2-го рода) служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. *Электродами называют проводники, имеющие электронную проводимость (проводники 1-го рода) и находящиеся в контакте с ионным проводником.* Для обеспечения работы системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, называемым внешней цепью электрохимической системы.

Рассмотрим вначале общие закономерности электрохимических процессов, относящиеся как к превращению 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 записать в следующем виде:

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 одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96484, или округленно 96500 Кл (А·с). Эта величина называется постоянная Фарадея F. Постоянную Фарадея F можно рассчитать исходя из того, что один моль эквивален-

тов вещества несет $6{,}022 \cdot 10^{23}$ элементарных зарядов (постоянная Авогадро), а элементарный заряд равен $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Отсюда $F = 6{,}0220 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19} = 96484$ или ≈ 96500 Кл/(моль·экв).

Таким образом, зная количество вещества, испытывающего превращения на электроде, можно рассчитать теоретическое количество электричества, которое должно пройти через электрохимическую ячейку. Например, если в результате реакции

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

на электроде выделилось 63,54 г меди, то теоретическое количество электричества определяется из соотношения

96500 Кл (26,8 А·ч) — 31,77 г Cu (масса моля эквивалентов)

x » — 63,54 » Cu

Отсюда следует, что через электрод теоретически должно пройти количество электричества

$$x = \frac{96500 \cdot 63{,}54}{31{,}37} = 194000 \text{ Кл.}$$

Или, если в результате реакции

$$2H^+ + 2e = H_2$$

на электроде выделилось при нормальных условиях 5,6 л водорода, то теоретическое количество электричества можно определить из соотношения

96500 Кл — 1 г H_2 (11,2 л H_2 — объем моля эквивалентов)

x » 5,6 л H_2

Соответственно

$$x = \frac{96500 \cdot 5{,}6}{11{,}2} = 48250 \text{ Кл.}$$

На законах Фарадея основаны расчеты электрохимических установок, а на их базе созданы счетчики количества электричества (кулонометры, интеграторы тока) и другие устройства.

Понятие об электродном потенциале. Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор собственных ионов. В гл. 4 показано, что в узлах кристаллической решетки металла расположены ионы, находящиеся в равновесии со свободными электронами:

$$M^+ \cdot e \rightleftarrows M^+ + e$$

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 электрода. В результате взаимодействия происходит окисление металла и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:

$$M + mH_2O \rightarrow M(H_2O)_m^{n+} + ne$$

Металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл–раствор возникает двойной электрический слой (рис.9.3.). Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется электродным потенциалом или потенциалом электрода. По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Наряду с этой реакцией протекает обратная реакция – восстановление ионов металла до атомов:

$$M(H_2O)_m^{n+} + ne \rightarrow M + mH_2O$$

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:

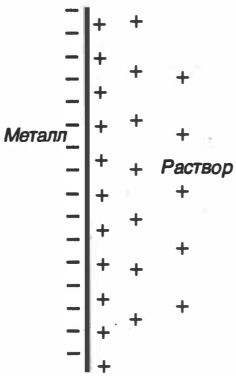
$$M + mH_2O \rightleftarrows M(H_2O)_m^{n+} + ne$$

Для упрощения гидратационную воду обычно в уравнение реакции не включают и она записывается в виде

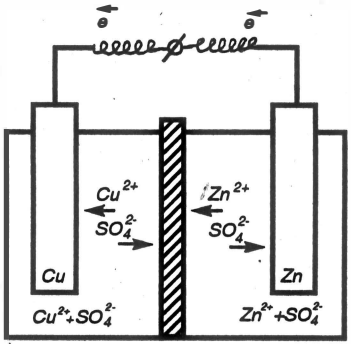
$$M \rightleftarrows M^{n+} + ne$$

Равновесие имеет динамический характер, процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях. *Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом.* Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно. Однако можно определить разность электрод-

ных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю.



Р и с . 9.3. Двойной электрический слой на границе раздела металл — раствор



Р и с . 9.4. Схема гальванического элемента Даниэля — Якоби

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 пористой перегородкой. На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие

$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$$

В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие

$$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e$$

поэтому возникает электродный потенциал меди. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т.е. при соединении цинка с медью металлическим проводником, электроны

будут переходить от цинка к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разряд ионов меди.

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают 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 высадится на медном электроде вся медь).

Итак, при работе элемента Даниэля — Якоби протекают следующие процессы:

1) реакция окисления цинка

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$

Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами;

2) реакция восстановления ионов меди

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

Процессы восстановления в электрохимии получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами;

3) движение электронов во внешней цепи;

4) движение ионов в растворе: анионов (SO_4^{2-}) к аноду, катионов (Cu^{2+}, Zn^{2+}) к катоду. Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента. Суммируя электродные реакции, получаем

$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток, поэтому *суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей.*

При схематической записи, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между проводником 1-го рода и проводни-

ком 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя чертами. Схема элемента Даниэля — Якоби, например, записывается в виде

$$Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$$

Для упрощения в таких схемах обычно опускается внешняя цепь. Как видно, 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 элемента. Электрическая работа равна произведению разности потенциалов электродов на количество электричества. *Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой* (ЭДС) *элемента.* Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента. Если на электродах 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 гальванического элемента при превращении одного моля вещества $W_{м.э}$ равна

$$W_{м.э} = nFE_э \ , \qquad (9.1)$$

где $E_э$ – ЭДС гальванического элемента.

В то же время максимальная полезная работа $W_{м.р}$, которую может совершить система при протекании реакции при постоянном давлении, равна энергии Гиббса реакции:

$$W_{м.р} = -\Delta G. \qquad (9.2)$$

Так как $W_{м.р} = W_{м.э}$, то, приравнивая правые части уравнений (9.1) и (9.2), получаем

$$E_э = -[\Delta G/(nF)] \ . \qquad (9.3)$$

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса реакции ΔG можно рассчитать $E_э$ и, наоборот. Уравнение (9.3) показывает связь между химической и электрической энергиями. Энергия Гиббса реакции зависит от активностей a или парциальных давлений p реагентов и продуктов реакции. Например, для реакции

$$bB + dD \rightleftarrows lL + qQ$$

энергия Гиббса по уравнению Вант-Гоффа равна

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT\ln\frac{a_B^b a_D^d}{a_L^l a_Q^q}, \qquad (9.4а)$$

или

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT\ln\frac{p_B^b p_D^d}{p_L^l p_M^m}, \qquad (9.4б)$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса реакции.

Подставляя уравнение (9.4) в уравнение (9.3), получаем:

$$E_э = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_L^l \cdot a_Q^q}. \qquad (9.5)$$

При стандартных состояниях, т.е. при активностях реагентов и продуктов реакции, равных единице, имеем

$$E_э = -(\Delta G^0/nF) = E_э^0 , \qquad (9.6)$$

где $E_э^0$ – стандартная ЭДС гальванического элемента.

Из уравнений (9.5) и (9.6) получаем уравнение для ЭДС элемента

$$E_э = E_э^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_L^l \cdot a_Q^q}. \qquad (9.7)$$

Для газообразных веществ в уравнении (9.7) активности заменяют относительными парциальными давлениями соответствующих веществ. При активностях реагентов и продуктов реакции, равных единице, т.е. при $a_B = a_D = a_L = a_Q = 1$, получаем $E_э = E_э^0$. *Стандартной называется* ЭДС *элемента, если парциальные относительные давления исходных веществ и продуктов реакции равны единице или активности исходных веществ и продуктов реакций равны единице.* Значение стандартной ЭДС можно вычислить по уравнению (9.6), если известны значения стандартных энергий Гиббса реакции ΔG^0. Последние легко рассчитать, зная энергию Гиббса реакций образования продуктов реакции и исходных веществ. В качестве примера запишем уравнение для расчета ЭДС элемента Даниэля — Якоби:

$$E_э = E_э^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Zn}a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}a_{Cu}}. \qquad (9.8)$$

Твердые медь и цинк, участвующие в реакции, являются практически чистыми индивидуальными веществами, активность которых постоянна и равна единице ($a_{\text{т.фазы}} = 1$). Поэтому уравнение (9.8) упрощается:

$$E_э = E_э^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \qquad (9.8,а)$$

Рассчитаем стандартную ЭДС элемента. Стандартная энергия Гиббса реакции элемента Даниэля — Якоби равна -212,3 кДж/моль=—212,3 кВт·с/моль (см. справочник термодинамических величин). Стандартная ЭДС элемента Даниэля — Якоби при 298 К равна

$$E_э^0 = -\frac{\Delta G^0}{2F} = -\frac{-212{,}3\cdot 10^3\,\text{Вт}\cdot\text{с/моль}}{2\cdot 96500\,\text{А}\cdot\text{с/моль}} = 1{,}1\,\text{В}.$$

Измерение ЭДС гальванических элементов. Прямым измерением разности потенциалов на клеммах гальванического элемента с помощью обычного вольтметра можно получить значение напряжения U, которое не равно ЭДС элемента $E_э$, т.е. $U < E_э$.

Разница между ЭДС и напряжением обусловлена омическим падением напряжения внутри элемента при прохождении тока и другими эффектами. Поэтому измерение ЭДС обычно проводят компенсационным методом, при котором ток, протекающий через элемент, близок к нулю. Для этого к элементу подводят ЭДС с противоположным знаком от внешнего источника тока, значение которой можно регулировать тем или иным способом. В измерительную цепь включаются также гальванометр для регистрации тока и вольтметр для измерения напряжения. В момент, когда выходное напряжение внешнего источника тока равно ЭДС гальванического элемента (момент компенсации ЭДС), ток в цепи равен нулю (стрелка гальванометра не отклоняется). Измеренное в этот момент вольтметром напряжение на клеммах гальванического элемента равно его ЭДС. Более простой и менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента вольтметром, имеющим высокое омическое сопротивление (высокоомным вольтметром). Вследствие высокого омического сопротивления вольтметра мал ток, протекающий через элемент, поэтому невелика разница между ЭДС и напряжением элемента.

Метод измерения ЭДС элементов очень удобен для экспериментального определения термодинамических функций токообразующих реакций.

Таким образом, электрохимические процессы можно охарактеризовать количественно, используя законы Фарадея (характеристики экстенсивных свойств процессов) и понятие электродного потенциала (характеристика интенсивных свойств процессов). Абсолютные значения электродных потенциалов определить невозможно. Однако можно либо теоретически рассчитать, либо экспериментально определить разность равновесных электродных потенциалов (электродвижущую силу элемента).

Вопросы для самоконтроля

9.8. К экологически вредным ионам относятся ионы Cd^{2+} (ПДК = 0,1 мг/м^3). Их можно удалить из раствора катодным осаждением по реакции

$$Cd^{2+} + 2e = Cd$$

Рассчитайте теоретическое количество электричества, которое необходимо для удаления ионов кадмия по этой реакции из 10 м^3 раствора, содержащего 1,12 кг/м^3 Cd^{2+}.

9.9. В серебряно-цинковом элементе, применяемом для питания различной аппаратуры, протекает токообразующая реакция

$$Ag_2O + Zn = 2Ag + ZnO$$

Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 298 К. Определите теоретическое время работы при постоянном токе I = 0,1 А элемента, в котором заложено 6,54 г цинка, принимая его полное использование.

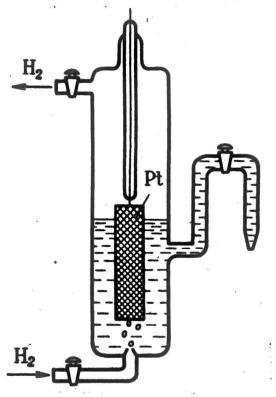
§9.3. ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ГАЗОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

ЭДС 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 настоящее время известны лишь относительные электродные потенциалы, которые используются при решении теоретических и практических задач.

Стандартный водородный электрод. За нуль принят потенциал стандартного водородного электрода. Такой электрод состоит из пла-

тинированной платины*, 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 одни из реагентов является газообразным. Так как для протекания электродной реакции необходим подвод и отвод электронов, то газовые электроды содержат проводники 1-го рода, которые непосредственно в реакции не участвуют (их ионы не переходят в раствор) и в ходе реакции не меняются. В качестве проводника 1-го рода для стандартного водородного электрода служит платина. При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода на платине. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами воды, переходит в раствор в виде ионов, оставляя в платине электроны. При этом платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Возникает скачок потенциала между платиной и раствором. Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс восстановления ионов H^+ с образованием молекул водорода. Равновесие на водородном электроде можно представить в виде



Р и с . 9.5. Схема водородного электрода

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$$

Абсолютное значение потенциала водородного электрода неизвестно, но условно считают 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 вторым — стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева — водородный электрод, справа — измеряемый электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения потенциала цинкового электрода имеет вид:

* Платинированную платину получают нанесением на поверхность платины слоя высокодисперсной платины (платиновой черни).

$$H_2, Pt \mid H^+ \parallel Zn^{2+} \mid Zn$$

а схема элемента для измерения потенциала медного электрода —

$$H_2, Pt \mid H^+ \parallel Cu^{2+} \mid Cu$$

ЭДС элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов. А так как потенциал левого электрода условно принимается равным нулю, то ЭДС измеряемого элемента будет равна потенциалу правого электрода. Таким образом, электродный потенциал по водородной шкале E — это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева – стандартный водородный электрод.

Обычно индексы «п» и «л» при обозначении потенциалов опускаются, и потенциалы записываются с индексами исходных веществ и продуктов реакции, например $E_{Zn^{2+}/Zn}$ или $E_{Cu^{2+}/Cu}$.

Соответственно для водородно-цинкового элемента

$$H_2, Pt \mid H+ \parallel Zn^{2+} \mid Zn$$

ЭДС равна

$$E_э = E_{Zn^{2+}/Zn} - E^0_{H^+/H_2} = E_{Zn^{2+}/Zn}.$$

Для медно-водородного элемента

$$H_2, Pt \mid H+ \parallel Cu^{2+} \mid Cu$$

ЭДС рассчитывают по уравнению

$$E_э = E_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{H^+/H_2} = E_{Cu^{2+}/Cu}.$$

ЭДС элемента и соответственно потенциал по водородной шкале можно определить или экспериментально компенсационным методом, или термодинамически по известным значениям энергии Гиббса токообразующих реакций. Например, токообразующей реакций в водородно-цинковом элементе будет

$$Zn + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + H_2$$

По термодинамическим данным можно найти энергию Гиббса этой реакции ΔG и по уравнению (9.3) рассчитать ЭДС элемента. Значение ЭДС элемента можно в свою очередь рассчитать как разность равновесных потенциалов катода $E_к$ и анода $E_а$ по водородной шкале:

$$E_э = E_к - E_а \quad . \qquad (9.9)$$

Например, ЭДС элемента Даниэля — Якоби равна:

$$E_э = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} .$$

Потенциалы металлических электродов. При погружении металла в раствор собственных ионов устанавливается равновесие

$$M \rightleftarrows M^{n+} + ne$$

При равновесии скорость растворения металла равна скорости разряда его ионов. Потенциал, устанавливающийся на электроде при равновесии, называется равновесным потенциалом металла. Для его измерения нужен гальванический элемент

$$H_2, Pt \mid H^+ \parallel M^{n+} \mid M$$

$$\bar{p}_{H_2} = 1 \quad a_{H^+} = 1$$

Токообразующей в этом элементе будет реакция

$$M^{n+} + n/2\ H_2 \rightarrow M + nH^+$$

Поскольку $E_л = 0$, ЭДС элемента равна потенциалу электрода по водородной шкале $E_э = E_{M^{n+}/M}$. Так как, по условию, $\bar{p}_{H_2} = 1$, $a_{H^+} = 1$, то

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}, \qquad (9.10)$$

где $a_{M^{n+}}$ — относительная безразмерная активность ионов металла.

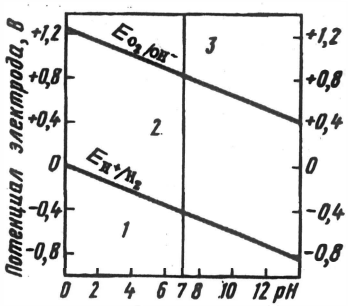
Уравнение (9.10) называется уравнением Нернста. Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и подставляя в уравнение (9.10) $T = 298$ К и соответствующие значения R и F, получаем

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0{,}059}{n} \lg a_{M^{n+}}.$$

Для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций ($a \approx c$), в уравнении (9.10) активность можно заменить концентрацией. Величина $E^0_{M^{n+}/M}$ называется стандартным потенциалом металлического электрода. Значение $E^0_{M^{n+}/M}$ можно получить при $a_{M^{n+}} = 1$. Тогда $\lg a_{M^{n+}} = 0$ и $E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M}$ следовательно, *стандартным потенциалом металлического электрода называют потенциал этого электрода в растворе собственных ионов с их активностью, равной 1.*

Стандартные потенциалы металлических электродов в водных растворах приведены в приложении 6, которое является одновременно и рядом стандартных электродных потенциалов. Стандартные электродные потенциалы металлов указывают на меру окислительно–восстановительной способности металла и его ионов. Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает. Например, литий, имеющий наиболее отрицательный стандартный потенциал, относится к наиболее сильным восстановителям. И наоборот, чем более положителен потенциал металлического электрода, тем более сильной окислительной способностью обладают его ионы. Из приложения 6 видно, что к наиболее сильным окислителям принадлежат ионы золота, платины, палладия, серебра и ртути.

Потенциалы газовых электродов. Газовые электроды состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический проводник служит для подвода и отвода электронов и, кроме того, является катализатором электродной реакции (ускоряет установление равновесия на электроде). Металлический проводник не должен посылать в раствор собственные ионы. Лучше всего удовлетворяют этому условию платина и платиновые металлы, поэтому они чаще всего используются при создании газовых электродов.



Р и с . 9.6 Зависимости потенциалов водородного и кислородного электродов от pH среды при $\bar{p}_{O_2} = \bar{p}_{H_2} = 1$ (100 кПа)

Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газообразные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов. Это можно показать на примерах водородного и кислородного электродов. Равновесие на водородном электроде выражается уравнением $2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$. Уравнение для расчета потенциала водородного электрода можно вывести так же, как было выведено уравнение для расчета потенциала металлического электрода. Оно имеет вид:

$$E_{H^+/H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}} \qquad (9.11а)$$

или для 298 К

$$E_{H^+/H_2} = \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{\bar{p}_{H_2}}, \qquad (9.11б)$$

где a_{H^+} — активность ионов H^+ в электролите; $\bar{p}_{H_2}$ — относительное парциальное давление водорода.

Учитывая, что $\lg a_{H^+} = -pH$, получаем при 298 К

$$E_{H^+/H_2} = -0{,}02951 \lg \bar{p}_{H_2} - 0{,}059 pH.$$

Потенциал водородного электрода принимает более 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 металлическую пластину, например Pt, необходимо привести в контакт с кислородом и раствором, содержащим ионы, которые образуются при восстановлении кислорода (ионы OH^-):

$$O_2, Pt \mid OH^-$$

Если на кислородном электроде протекает реакция по уравнению

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-$$

то выражение равновесного потенциала имеет вид для 298 К:

$$E_{O_2/OH^-} = E^0_{O_2/OH^-} + \frac{0{,}059}{4} \lg \frac{\bar{p}_{O_2} a^2_{H_2O}}{a^4_{OH^-}}. \qquad (9.12)$$

Так как активность воды в ходе реакции меняется мало, то ее считают величиной постоянной и значение $\frac{0{,}059}{4} \lg a^2_{H_2O}$ вводят в $E^\circ_{O_2/OH^-}$:

$$E_{O_2/OH^-} = E^0_{O_2/OH^-} + 0{,}0147 \lg \frac{\bar{p}_{O_2}}{a^4_{OH^-}}, \qquad (9.13)$$

где $E^0_{O_2/OH^-}$ — стандартный потенциал кислородного электрода, равный 0,401 В (при $a_{OH^-} = 1$).

Подставляя в уравнение (9.13) значение $a_{OH^-} = K_в / a_{H^+}$ и $\lg a_{H^+} =$ $= -pH$, получаем

$$E_{O_2/OH^-} = 1{,}23 + 0{,}0147 \lg \bar{p}_{O_2} - 0{,}059\text{pH}. \qquad (9.14)$$

Такую же правую часть уравнения потенциала кислородного электрода E_{O_2/H_2O} можно получить для восс ановления кислорода в кислой среде: $O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$.

Потенциал кислородного электрода принимает более 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 $\bar{p}_{O_2} = 0{,}21$, получим

$$E_{O_2/OH^-} = 1{,}23 + 0{,}0147 \lg(0{,}21) - 0{,}059 \cdot 7 = 0{,}80\text{В}.$$

Пример. Напишите уравнения электродных процессов, суммарную реакцию в элементе и рассчитайте при 298 К ЭДС элемента, один из электродов которого кислородный со стандартным давлением кислорода и pH 4, а второй – цинковый с $a_{Zn^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л.

Р е ш е н и е. Уравнение реакции, протекающей на кислородном электроде в кислой среде (pH 4), можно записать в виде

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O, \quad E^0_{O_2/H_2O} = 1{,}23 \text{ В}.$$

Потенциал кислородного электрода равен

$$E_{O_2/H_2O} = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{2{,}3RT}{4F} \lg \frac{\bar{p}_{O_2}}{a^4_{H^+}} = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{2{,}3RT}{4F} \lg \bar{p}_{O_2} - 0{,}059\text{pH}.$$

Подставляя в уравнение данные из условия задачи, получаем

$$E_{O_2/H_2O} = 1{,}23 + \frac{0{,}059}{4} \lg 1 - 0{,}059 \cdot 4 = 0{,}99\text{В}.$$

Уравнение реакции, протекающей на цинковом электроде: $Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$. Потенциал цинкового электрода по уравнению Нернста равен

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{2{,}3RT}{4F} \lg a_{Zn^{2+}} = -0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-4} = -0{,}88\text{В}.$$

Следовательно, цинковый электрод будет анодом, а кислородный — катодом. Суммарная реакция в элементе описывается уравнением

$$O_2 + 2Zn + 4H^+ \rightleftarrows 2Zn^{2+} + 2H_2O$$

$$E_э = E_{O_2/H_2O} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}99 - (-0{,}88) = 1{,}87\text{В}.$$

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, а потенциалы газовых электродов – от активности ионов реагирующих газов в ионном проводнике и от парциальных давлений этих газов над электролитом. Стандартные электродные потенциалы являются мерой окислительно-восстановительной способности металлов и их ионов, газов и их ионов.

Вопросы для самоконтроля

9.10. Составьте схему, напишите уравнения электродных и суммарной реакций и рассчитайте ЭДС элемента, у которого один электрод цинковый с активностью $a_{Zn^{2+}} = 0{,}01$ моль/л, а второй – стандартный хлорный, температура 298 К.

9.11. Элемент, составленный из одинаковых металлов, контактирующих с растворами солей этих металлов различной концентрации (активности), называется концентрационным

$$M \mid M^{n+} \quad \| \quad M^{n+} \mid M$$

$$a_{M^{n+}} = x \quad a_{M^{n+}} = y \quad x \neq y$$

Определите ЭДС концентрационного медного элемента с активностями ионов меди (Cu^{2+}) 10^{-1} моль/л у одного электрода и 10^{-3} моль/л у другого электрода и при температуре 298 К.

9.12. а) 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.

б) Изменится ли ЭДС элементов при уменьшении активности каждого вида ионов в 100 раз:

1) $Cu \mid Cu^{2+} \parallel Zn^{2+} \mid Zn$

2) $Ag \mid Ag^{+} \parallel Zn^{2+} \mid Zn$

Ответ подтвердите расчетом. Если изменится, то на какую величину ($T = 298$ К)?

§ 9.4. ПОТЕНЦИАЛЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ (РЕДОКСИ-) ЭЛЕКТРОДОВ

Любая электродная реакция в принципе представляет собой окислительно-восстановительную реакцию. Однако к окислительно-восстановительным (редокси-) электродам относят только те электроды, в реакциях которых не принимают непосредственного участия металлы и газы. Такие электроды состоят из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители. К металлу в редокси-электродах предъявляются те же

требования, что и к металлическому проводнику в газовых электродах. В качестве примера окислительно-восстановительного электрода можно привести систему

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$$

В общем виде равновесие на электроде для простых систем записывается уравнением

$$Ox + ne \rightleftarrows Red$$

Схема электрода соответственно может быть записана в форме

$$Pt \mid Ox, Red$$

где Ox – окисленная форма вещества; Red – восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала редокси-электрода имеет вид

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{2{,}3RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \qquad (9.15)$$

В более сложных редокси-процессах участвуют ионы OH^- или H^+. В этих случаях, как и потенциалы кислородного и водородного электродов, редокси-потенциалы зависят от pH. Например, для системы

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

в которой ионы MnO_4^- являются окисленной формой вещества, а ионы Mn^{2+} — восстановленной формой вещества, потенциал определяется уравнением

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{2{,}3RT}{5F} \lg \frac{a_{MnO_4^-} a^8_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}}. \qquad (9.15а)$$

Под знаком логарифма в уравнении (9.15а) отсутствует активность воды, которая при электродных реакциях (за исключением очень концентрированных растворов) остается практически постоянной и вводится в значение E^0. Подставляя числовые значения величин R и F в уравнение (9.15а) и учитывая, что $\lg a_{H^+} = -pH$, получаем для 298 К

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 0{,}012 \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} - 0{,}094 pH.$$

Как видно, редокси-потенциал относительно мало зависит от активностей ионов MnO_4^- и Mn^{2+} и существенно меняется с изменением pH раствора. Значения стандартных потенциалов некоторых редокси-электродов приведены в приложении 7.

Потенциал окислительно-восстановительных электродов служит мерой окислительной и восстановительной способности систем. Окислительная способность систем возрастает со сдвигом редокси-потенциала в сторону положительных значений. Восстановительная способность систем растет со сдвигом потенциала в сторону отрицательных значений. Как видно из приложения 7, наиболее сильными окислителями являются ионы $S_2O_8^{2-}$, 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^-, $Cr_2O_7^{2-}$, SO_4^{2-} растет с уменьшением pH.

Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо рассчитать ЭДС как разность потенциалов редокси-электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором ЭДС положительна. Например, реакция

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

при $a_{Fe^{2+}} = a_{Fe^{3+}} = a_{Sn^{4+}} = a_{Sn^{2+}} = 1$ пойдет в прямом направлении, так как ЭДС положительна при условии, что электрод Fe^{3+}/Fe^{2+} является катодом, т.е. электродом-окислителем:

$$E^0_Э = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}62\text{В}.$$

Пример. Рассчитайте равновесный потенциал электрода, на котором протекает реакция по уравнению

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$$

Активность иона Pb^{2+} равна 0,1, pH 10, $T = 298$ К.

Р е ш е н и е. Потенциал окислительно-восстановительного электрода определяют по уравнению

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{2{,}3RT}{2F} \lg \frac{a_{PbO_2} a^4_{H^+}}{a_{Pb^{2+}} a^2_{H_2O}}.$$

Активности веществ в твердом виде и активность воды принимаются постоянными и входят в значение E^0, поэтому уравнение для определения потенциала упрощается:

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{2{,}3RT}{2F}\lg\frac{a^4_{H^+}}{a_{Pb^{2+}}}.$$

Подставляя числовые значения R, T и F и преобразуя уравнение, получаем:

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{4\cdot 0{,}059}{2}\lg a_{H^+} - \frac{0{,}059}{2}\lg a_{Pb^{2+}}.$$

Так как $\lg a_{H^+} = -\text{pH}$, то уравнение приобретает вид

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} - 0{,}118\text{pH} - 0{,}0295\lg a_{Pb^{2+}}.$$

Подставим данные из условия задачи и приложения 7

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = 1{,}45 - 0{,}118\cdot 10 - 0{,}0295\lg 10^{-1} = 1{,}45 - 1{,}18 + 0{,}0295 = +0{,}30\text{В}.$$

Итак, потенциалы окислительно-восстановительных электродов определяются природой редокси-процессов и температурой и зависят от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм вещества, а для реакций с участием ионов H^+ или OH^- также от pH раствора.

Вопросы для самоконтроля

9.13. Как было показано ранее, медь можно окислить с помощью $FeCl_3$. Эту реакцию можно провести в элементе Pt | $FeCl_3$, $FeCl_2$ ‖ $CuCl_2$ | Cu . Определите стандартную ЭДС элемента при 298 К. Предложите другой окислитель для растворения меди, определите стандартную ЭДС элемента. Можно ли окислить медь с помощью иона Sn^{2+}? (Ответ подкрепите расчетом.)

9.14. Предложите окислитель для обезвреживания токсичного хлора ($\overline{p}_{Cl_2} = 1$) в растворе, используя данные приложений 6 и 7. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента на основе этих двух окислительно-восстановительных систем.

9.15. Рассчитайте равновесный редокс-потенциал электрода, на котором протекает реакция

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$

при 298 К, активностях ионов Mn^{2+} и MnO_4^-, равных 1 и pH 1 и 10. Приведите несколько примеров веществ, которые можно окислить перманганатом в кислотном и щелочном растворах.

§9.5. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ. ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Поляризация и перенапряжение. Равновесные потенциалы электродов могут быть определены в условиях отсутствия в цепи тока. При прохождении электрического тока потенциалы электродов изменяются. *Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется поляризацией:*

$$\Delta E = E_i - E_p , \qquad (9.16)$$

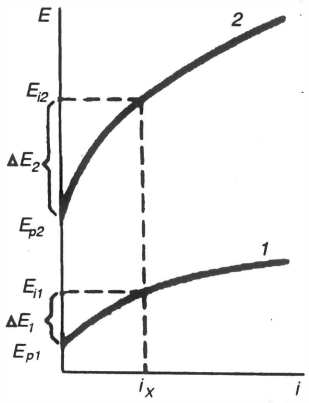
где ΔE — поляризация; E_i — потенциал электрода при прохождении тока; E_p — равновесный потенциал.

Термин «поляризация» употребляется не только для обозначения величины изменения потенциала, но и самого явления изменения потенциала при прохождении тока. Так как поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, то различают катодную и анодную поляризации $\Delta E_к$ и $\Delta E_а$. Изменение потенциала при прохождении тока также называется перенапряжением. Этот термин обычно употребляют, когда известна причина изменения потенциала. Его также относят к некоторым конкретным процессам, например, к катодному выделению водорода (водородное перенапряжение).

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от протекающего через электрод тока. Из закона Фарадея следует, что ток пропорционален количеству вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, т. е. скорости электрохимической реакции. Поэтому значение тока может быть использовано для количественной оценки скорости электрохимической реакции. Так как электроды могут быть разными по площади, то в зависимости от площади электрода при одном и том же потенциале могут быть разные токи. Поэтому скорость реакции обычно относят к единице площади поверхности. Отношение тока I к площади электрода называют плотностью тока i:

$$i = I/S .$$

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют поляризационной кривой. На рис.9.7 представлены поляризационные кривые двух электродов (*1*, *2*). Величину поляризации электрода можно определить по разности между потенциалом при прохождении тока E_i, и равновесным потенциалом E_p. Так, при некоторой плотности тока i_x поляризация первого электрода равна ΔE_{i1}, а второго электрода – ΔE_{i2}. При одной и той же плотности тока поляризация второго электрода больше, чем первого. Из кривых видно также, что для получения большего тока необходимо большее отклонение потенциала от его равновесного значения. Таким образом, скорость электрохимической реакции может быть увеличена повышением поляризации, соответственно поляризация одного и того же электрода тем выше, чем больше плотность тока.



Р и с . 9.7. Поляризационные кривые двух электродов

Скорость и механизм протекания электрохимических реакций изучает электрохимическая кинетика, или кинетика электродных процессов. Особенностью электрохимических реакций служит влияние потенциала на их скорость. Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии: а) подвод реагентов к электроду; б) собственно электрохимическая реакция, которая может включать в себя и химические реакции; в) отвод продуктов реакции от электрода. Если бы все эти стадии протекали мгновенно, то потенциал электрода при прохождении тока не изменялся бы и соответственно поляризация была бы равна нулю. Однако все три стадии протекают с конечными скоростями, причем одна из них лимитирует всю реакцию и для ее ускорения необходимо изменение потенциала электрода, т. е. поляризация. Следовательно, возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. Соответственно в зависимости от характера замедленной стадии на электроде возникает или концентрационная, или электрохимическая поляризация.

Концентрационная поляризация. Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется концентрационной поляризацией. В свою очередь изменение концентрации реагирующих веществ в приэлектродном слое вызывается замедленностью подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции от электрода. Так как по уравнению Нернста потенциал электрода пропорционален логарифму активности ионов (в разбавленных растворах — концентрации ионов), то концентрационная поляризация должна быть пропорциональна разности логарифмов активностей (концентраций) ионов в приэлектродном слое a_s и в объеме раствора a_v:

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_S}{a_V} \approx \frac{RT}{nF}\ln\frac{c_S}{c_V}. \qquad (9.17)$$

С увеличением плотности тока растет разность между активностями (концентрациями) в приэлектродном слое и в объеме раствора и соответственно возрастает концентрационная поляризация:

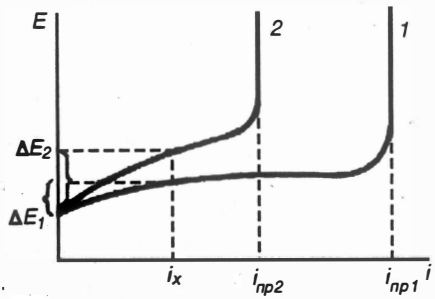
$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\right), \qquad (9.18)$$

где $i_{\text{пр}}$ – предельная плотность тока;

$$i_{\text{пр}} = nFc_V D/\delta\,; \qquad (9.19)$$

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 уменьшением толщины диффузионного слоя. Диффузионным слоем называется тонкий слой около поверхности электрода, в котором не происходит перемешивания жидкости (отсутствует конвекция) и соответственно молекулы переносятся лишь путем диффузии. Толщина этого слоя, а также концентрационная поляризация уменьшаются при перемешивании раствора. На рис.9.8 приведены типичные кривые зависимости потенциал — плотность тока для концентрационной поляризации, на которых видно, что перемешивание влияет на предельный ток и концентрационную поляризацию.



Р и с . 9.8. Кривые потенциал-плотность тока при концентрационной поляризации с перемешиванием (*1*) и без перемешивания (*2*)

Электрохимическая поляризация (перенапряжение). Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий реакций, называется 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 при химической реакции, электрохимические процессы происходят лишь тогда, когда реагирующие частицы обладают энергией, которая больше или равна энергии активации.

Скорость электрохимических реакций, как и химических, может быть увеличена повышением температуры и применением катализатора. При повышении температуры растет доля активных молекул, 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. Так как при уменьшении энергии активации растет скорость реакции, то увеличение поляризации приводит к ускорению электрохимической реакции, т.е. к повышению плотности тока. И чем больше энергия активации процесса, т.е. чем медленнее процесс протекает в прямом и обратном направлениях при равновесии, тем большая поляризация требуется для обеспечения определенной скорости электрохимического процесса, выражаемой через плотность тока. Связь между электрохимическим перенапряжением $\Delta E_{эл}$ и плотностью тока выражается уравнением Тафеля, которое вначале было получено эмпирически, а позднее выведено теоретически:

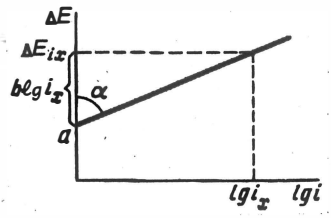


Рис. 9.9. Зависимости электрохимической поляризации электродов от lg i

$$\Delta E_{эл} = a + b\lg i\,. \qquad (9.20)$$

Константа b зависит от природы реакции и температуры и при 298 К обычно имеет значение 0,03–0,15 (чаще всего 0,10–0,12). Константа a зависит от природы реакции, материала электрода, состава раствора и температуры. Как видно из уравнения (9.20), $a = \Delta E$ при i=1. Константы a и b определяют из графиков зависимости поляризации от логарифма плотности тока (рис.9.9). Кривая $\Delta E_{эл} = f(\lg i)$ отсекает на оси ординат ($\lg i$=1) значение a, а тангенс угла наклона прямой α равен константе b. В табл.9.1 приведены значения a и b для реакции катодного выделения водорода на различных металлах. Минимальное водородное перенапряжение в кислых растворах наблюдается на платине и палладии, максимальное перенапряжение – на свинце, ртути и кадмии. Перенапряжение изменяется при замене кислотных растворов на щелочные.

Таблица 9.1. **Константы в уравнении Тафеля (В) для реакции катодного выделения водорода на металлах при 298 К и $i = 1$ А/см^2**

Металл	Константы в растворах				Металл	Константы в растворах			
	кислотных		щелочных			кислотных		щелочных	
	a	*b*	*a*	*b*		*a*	*b*	*a*	*b*
Pt	0,10	0,03	0,31	0,10	Ag	0,95	0,10	0,73	0,12
Pd	0,24	0,03	0,53	0,13	Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Co	0,62	0,14	0,60	0,14	Zn	1,24	0,12	1,20	0,12
Ni	0,63	0,10	0,65	0,10	Cd	1,40	0,18	1,05	0,16
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11	Hg	1,41	0,11	1,54	0,11
Cu	0,86	0,12	0,96	0,12	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25

Электрохимическое перенапряжение может быть снижено применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из платины, палладия и металлов группы железа. Электрохимическая поляризация уменьшается с увеличением температуры и концентрации реагента и не зависит от перемешивания раствора. Так как плотность тока при одном и том же токе снижается с увеличением поверхности электрода, то перенапряжение может быть снижено увеличением площади электродов.

Пример. Определите ток на никелевом электроде площадью 1м^2 при выделении водорода из щелочного раствора при поляризации электрода 0,45 В, пользуясь табл. 9.1.

Р е ш е н и е . В соответствии с уравнением Тафеля, логарифм плотности тока на Ni электроде при поляризации 0,45 В равен:

$$\lg i = (\Delta E - a)/b = (0{,}45 - 0{,}65)/0{,}1 = -2 .$$

Соответственно плотность тока равна 10^{-2} А/см^2, а ток на электроде площадью 1 м^2 равен 10^{-2} А/см$^2 \cdot 10^4$ см^2 = 100 А.

Итак, при прохождении тока потенциал электрода изменяется, т.е. возникает поляризация электрода, которая обусловлена замедленностью какой-либо стадии или стадий процесса: подвода реагентов, отвода продуктов реакций, химической или собственно электрохимической стадии процесса. В зависимости от типа замедленной стадии поляризация может быть снижена перемешиванием раствора, применением катализаторов, увеличением температуры, концентрации реагентов и площади поверхности электродов.

Задачи для самоконтроля

9.16. Токсичные ионы свинца можно удалить из сточных вод катодным восстановлением

$$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$$

Рассчитайте максимальную скорость выделения свинца на катоде (предельную плотность тока) из раствора, содержащего 2,07 г/л Pb^{2+}, принимая коэффициент диффузии ионов Pb^{2+} равным 10^{-9} м^2/с и толщину диффузионного слоя 10^{-4} м. Определите концентрационную поляризацию при 298 К и плотности тока 9 А/м^2. Определите массу свинца, который выделится на катоде площадью 0,5 м^2 при этой плотности тока за 10 ч.

9.17. Определите ток, идущий на выделение водорода на платине и свинце площадью по 1 м^2 из щелочных растворов при поляризации электродов 0,5 В, учитывая константы (см. табл. 9.1). Определите объем выделившегося водорода за 1 час на этих электродах при нормальных условиях.

§ 9.6. 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), у электролизера подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу источника тока.

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия*. При плавлении происходит термохимическая диссоциация соли:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Если погрузить в расплавленную соль два графитовых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будут протекать следующие реакции:

---

* Для снижения температуры плавления электролита и растворимости натрия в расплаве в электролит вводят хлорид кальция или хлорид калия и фторид натрия.

а) восстановление ионов Na^+ до металлического натрия (катодный процесс) на отрицательном электроде, т.е. электроде, на который поступают электроны от внешнего источника тока:

$$Na^+ + e \rightarrow Na$$

б) окисление хлорид-ионов Cl^- до газообразного хлора (анодный процесс) на положительном электроде, с которого электроны идут во внешнюю цепь:

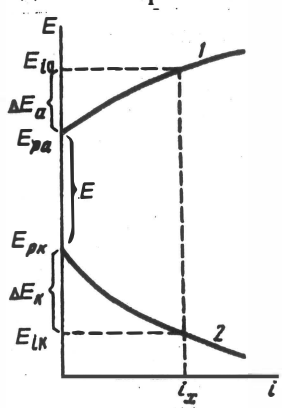
$$Cl^- - e \rightarrow {}^1/_2Cl_2$$

Суммарная реакция

$$NaCl \rightarrow Na + {}^1/_2Cl_2$$

Электролиз подчиняется законам Фарадея и уравнениям кинетики электродных процессов. При прохождении тока изменяются потенциалы электродов электролизера, т.е. возникает электродная поляризация. Вследствие катодной поляризации потенциал катода становится более отрицательным, а из-за анодной поляризации потенциал анода становится более положительным (рис.9.10). Поэтому разность потенциалов электродов при прохождении тока $E_i = E_{ia} - E_{ik}$ при электролизе больше, чем разность равновесных потенциалов электродов $E_э = E_{р.а} - E_{р.к}$.

Напряжение электролизера слагается из разности равновесных потенциалов $E_э$ (ЭДС), поляризации анода и катода ΔE и омического падения напряжения в проводниках 1-го и 2-го рода $I(r_1 + r_2)$:



Р и с. 9.10. Поляризация анода (*1*) и катода (*2*) при электролизе

$$U = E_э + \Delta E + I(r_1 + r_2), \qquad (9.21)$$

где $\Delta E = \Delta E_к + \Delta E_а$.

Таким образом, напряжение электролизера с увеличением тока возрастает вследствие поляризации и омических потерь. Увеличение напряжения по сравнению с ЭДС приводит к перерасходу электрической энергии по сравнению с энергией, рассчитанной по уравнениям химической термодинамики. Из уравнения (9.21) видно, что напряжение может быть снижено уменьшением сопротивления электродов и электролита,

а также поляризации электродов. Внутреннее сопротивление электролизера можно снизить применением электролита с высокой удельной электрической проводимостью, повышением температуры и уменьшением расстояния между электродами. Поляризация (концентрационная и электрохимическая) может быть снижена увеличением поверхности электродов, температуры, концентрации реагента, перемешиванием, а также уменьшением тока и применением электродов-катализаторов. Иногда поляризация при электролизе играет и положительную роль. Например, вследствие поляризации выделения H_2 удается осадить на катоде в водных растворах некоторые металлы, имеющих отрицательный потенциал (см. ниже).

Последовательность электродных процессов. В рассмотренном примере электролиза расплава NaCI в электролите находились лишь один вид катионов и один вид анионов, поэтому схема электролиза была простая. Однако часто в электролите присутствуют несколько видов катионов и анионов. Например, в водных растворах солей кроме анионов и катионов соли всегда имеются ионы H^+ и OH^-:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

При наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекул электрохимически активных веществ возможно протекание нескольких электродных реакций. Рассмотрим их последовательность. *Так как на катоде идет реакция восстановления, т.е. прием электронов окислителем, то в первую очередь должны реагировать наиболее сильные окислители. На катоде прежде всего протекает реакция с наиболее положительным потенциалом.*

Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все окислители можно разделить на три группы :

а) ионы металлов, потенциал которых существенно более отрицателен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы щелочных и щелочно-земельных и других металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов (см. приложение 6) выше (левее) алюминия. В водных растворах разряд этих ионов на катоде практически не происходит, так как на катоде выделяется водород: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. Металлы могут быть получены электролизом их расплавленных солей, в которых ионы H^+ отсутствуют;

б) окислители, потенциал которых более положителен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы Cu^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}, Au^{3+}, платиновых металлов, а также кислород, галогены (см. приложение 6), диоксид свинца, перманганат-ион и др. (приложение 7). При наличии этих веществ в растворе или у электрода они разряжаются в первую очередь и разряд ионов H^{+} не происходит;

в) ионы, потенциал которых относительно мало отличается от потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы Sn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и других металлов, находящихся в ряду стандартных электродных потенциалов между алюминием и водородом (см. приложение 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 становится отрицательнее (см. рис.9.6). Например, при pH 5,0, $\bar{p}_{H_2} = 1$ и 25°C $E_{H^+/H_2} = -0{,}059$ pH = –0,295 В. В то же время потенциалы металлов в области, где не происходит выпадения их нерастворимых гидроксидов, от pH не зависят. Как видно, при pH 5,0 потенциал водородного электрода становится отрицательнее стандартных потенциалов олова, свинца, кобальта и никеля. Во-вторых, выделение водорода на многих катодах происходит с более высокой поляризацией (перенапряжением, см. табл. 9.1) по сравнению с поляризацией (перенапряжением) разряда многих металлов.

Таким образом, при некоторой плотности тока потенциал выделения водорода становится отрицательнее, чем потенциал выделения металла. Как видно из рис. 9.11, равновесный потенциал цинкового электрода отрицательнее потенциала водородного электрода, при малых плотностях тока на катоде выделяется лишь один водород. Но водородное перенапряжение электрода больше, чем перенапряжение цинкового электрода, поэтому при повышении плотности тока начинает выделяться на электроде и цинк. При потенциале E_1 плотности токов выделения водорода и цинка одинаковы, а при потенциале E_2 $i_{Zn} >> i_{H_2}$, т.е. на электроде выделяется в основном цинк..

При электролизе часть количества электричества расходуется на выделение водорода, часть – на выделение цинка. *Доля общего коли-*

чества электричества (в процентах), *которая расходуется на выделение одного из веществ, называется выходом по току этого вещества:*

$$B_j = \frac{Q_j}{Q} 100, \qquad (9.22)$$

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.

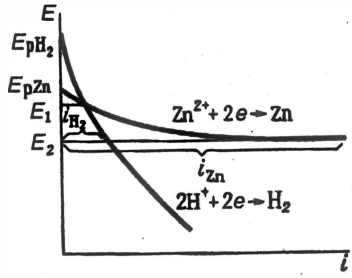


Рис. 9.11. Поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка

Из рис.9.11 следует, что выход по току цинка растет с увеличением катодной поляризации. Для данного примера высокое водородное перенапряжение — явление положительное. Вследствие этого из водных растворов удается выделять на катоде марганец, цинк, хром, железо, кадмий, кобальт, никель и другие металлы.

На аноде протекают реакции окисления восстановителей, т.е. отдача электронов восстановителем, поэтому *в первую очередь на аноде должны реагировать наиболее сильные восстановители – вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал.* На аноде при электролизе водных растворов может протекать несколько процессов:

а) растворение металла

$$M - ne \rightarrow M^{n+}$$

б) окисление ионов OH^-

$$2OH^- - 2e \rightarrow {}^1/_2O_2 + H_2O$$

в) окисление других веществ, присутствующих в растворе или около электрода,

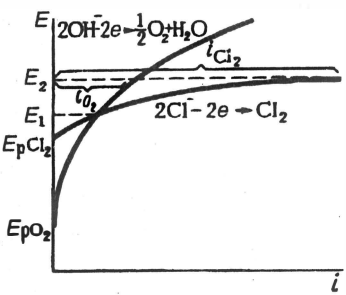
$$Red - ne \rightarrow Ox$$

где Ox и Red - окисленная и восстановленная форма вещества соответственно.

Если потенциал металлического анода имеет более отрицательное значение, чем потенциал ионов OH^- или других веществ, присутствующих в растворе, в газовой фазе около электрода или на электроде, то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с растворимым анодом. Если потенциал металлического анода близок

к потенциалу других электродных процессов, то наряду с растворением металла на аноде протекают также другие процессы, например, разряд ионов OH^-. В этом случае также говорят об электролизе с растворимым анодом, но учитывают и другие анодные процессы. Если потенциал металла или другого проводника первого рода, используемого в качестве анода, имеет более положительное значение, то протекает электролиз с нерастворимым анодом. В качестве нерастворимых анодов применяют золото и платиновые металлы, диоксид свинца, оксид рутения и другие вещества, имеющие положительные значения равновесных электродных потенциалов, а также графит. Некоторые металлы практически не растворяются из–за высокой анодной поляризации, например никель и железо в щелочном растворе, свинец в H_2SO_4, титан, тантал, нержавеющая сталь. *Явление торможения анодного растворения металла из-за образования защитных слоев называется пассивностью металла.*

При электролизе с нерастворимым анодом на электроде может окисляться или ион OH^- , или другие ионы, или недиссоциированные молекулы восстановителей, присутствующие в растворе. Как видно из рис.9.6, потенциал кислородного электрода в широкой области pH отрицательнее 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 идет 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^{3-},NO_3^- , поэтому в их присутствии в растворе на нерастворимом аноде протекает лишь реакция выделения кислорода*.



Р и с . 9.12. Поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора

---

* Ионы SO_4^{2-} могут окисляться до $S_2O_8^{2-}$ при высоком анодном потенциале (см. приложение 7), который обычно не достигается.

Рассмотрим электролиз с нерастворимым анодом водных растворов солей Na_2SO_4 и NaCl:

а) раствор Na_2SO_4 при $a_{Na^+} = 1$ моль/л. В растворе Na_2SO_4 имеются ионы Na^+, SO_4^{2-}, H^+ и OH^-:

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na+ SO_4^{2-}; \quad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

В нейтральной среде (pH7,0) потенциал водородного электрода при $\bar{p}_{H_2} = 1$ и 25°С равен

$$E_{H^+/H_2} = -0{,}059\text{pH} = -0{,}059 \cdot 7 = -0{,}413\text{В}.$$

Так как $E^0_{Na^+/Na} = -2{,}7$ В « E_{H^+/H_2}, то на катоде будет выделяться водород, на аноде – кислород. При электролизе раствора Na_2SO_4 протекают реакции по уравнениям:

$$\text{на катоде } 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
$$\text{на аноде } H_2O - 2e \rightarrow {}^1/_2O_2 + 2H^+$$
$$\text{в растворе } 2H^+ + 2OH^- \rightleftarrows 2H_2O$$

Суммарной является реакция разложения воды

$$H_2O = H_2 + {}^1/_2O_2$$

б) раствор NaCl при $a_{Na^+} = 1$моль/л и $a_{Cl^-} = 1$моль/л. В растворе NaCl имеются ионы Na^+, Cl^-, H^+ и OH^-:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-; \quad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

На катоде будет выделяться водород. На аноде возможны две реакции по уравнениям:

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2; \quad H_2O - 2e \rightarrow {}^1/_2O_2 + 2H^+$$

При $a_{Cl^-} = 1{,}0$ моль/л $E_{Cl_2/Cl^-} = +1{,}356$ В.

В нейтральном растворе равновесный потенциал кислородного электрода при $\bar{p}_{O_2} = 1$, согласно уравнению (9.12), равен

$$E_{O_2/H_2O} = 1{,}23 - 0{,}059\text{pH} = +0{,}817\text{В}.$$

Как видно, равновесный потенциал кислородного электрода отрицательнее равновесного потенциала хлорного электрода. Однако выделение кислорода протекает со значительно более высокой поляризацией, чем выделение хлора (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, а на аноде в основном — хлор, т.е. наряду с электролизом воды идет процесс

$$2H^+ + 2OH^- + 2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow H_2 + 2Na^+ + 2OH^- + Cl_2$$

Пример 1. Определите массу цинка, который выделится на катоде при электролизе раствора сульфата цинка в течение 1 ч при токе 26,8 А, если выход цинка по току равен 50%.

Р е ш е н и е. Согласно закону Фарадея,

$$m = M_э It/96500,$$

где m – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде; $M_э$ – масса моля эквивалентов вещества; I – ток; t – продолжительность электролиза. Масса моля эквивалентов цинка в $ZnSO_4$ равна 65,38:2=32,69 г. Подставив в уравнение закона Фарадея числовые значения, определим массу цинка, который должен выделиться:

$$m_{Zn} = 32{,}69 \cdot 26{,}8 \cdot 3600/96500 = 32{,}69 \text{ г}.$$

Так как выход по току цинка составляет 50%, то практически на катоде выделится цинка $m_{пр}$ = =32,69·50/100 = 16,345 г.

Пример 2. Какая масса (г) гидроксида калия образовалось у катода при электролизе раствора K_2SO_4, если на аноде выделилось 11,2 л кислорода, измеренного при н.у.?

Р е ш е н и е. Объем моля эквивалентов кислорода (н.у.) равен 22,4/4 = 5,6 л. Следовательно, 11,2 л кислорода составляет 2 моль эквивалентов. Столько же, т.е. 2 моль эквивалентов KOH, образовалось у катода или 56,11·2 = 112,22 г (56,11 г – масса 1 моль эквивалентов KOH).

Итак, под действием электрического тока на электродах происходят процессы, называемые электролизом. Последовательность электродных процессов определяется значениями потенциалов этих процессов и поляризации при их протекании.

Вопросы для самоконтроля

9.18. Рассчитайте объемы выделившихся на аноде хлора и кислорода при нормальных условиях из раствора хлорида натрия за 10 ч при токе 30 А и выходе хлора по току 90%. Какой процесс протекает при этом на катоде?

9.19. Какая масса (г) H_2SO_4 образуется около нерастворимого анода при электролизе раствора Na_2SO_4, если на аноде выделяется кислород объемом 1,12 л, измеренный при н.у.? Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде.

§ 9.7. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электролиз широко используется в различных областях промышленности. Практически нет ни одной отрасли техники, где бы он ни применялся. Остановимся на некоторых широко распространенных областях применения электролиза.

Электролиз в металлургии. Электролизом 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

$$M^{n+} + ne = M$$

В этих процессах используют нерастворимые аноды, на которых обычно выделяется кислород

$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$$

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 отрицательнее потенциала основного металла. Примеси, имеющие более положительный потенциал, не растворяются и выпадают из анода в виде шлама. На катоде в первую очередь выделяется металл, имеющий наиболее положительный потенциал. Так как потенциалы меди, серебра, свинца и олова положительнее, чем потенциалы других металлов (примесей), то каждый из этих металлов в первую очередь выделяется на катоде, а примеси остаются в растворе. При малой концентрации примесей их потенциалы в соответствии с уравнением Нернста сдвигаются в сторону отрицательных 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 наиболее отрицательным потенциалом, так как $E^0_{Zn^{2+}/Zn} < E^0_{Ni^{2+}/Ni} < E^0_{Cu^{2+}/Cu}$, то первым растворяется цинк

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$

а затем основной металл — никель

$$Ni - 2e \rightarrow Ni^{2+}$$

Примесь меди, имеющая более положительный потенциал, не растворяется и выпадает в осадок (шлам) в виде частиц металла. В растворе окажутся ионы Zn^{2+} и Ni^{2+}, причем $c_{Ni^{2+}} < c_{Zn^{2+}}$, так как цинк является примесью.

На катоде в первую очередь осаждается металл с наиболее положительным потенциалом, т.е. Ni, так как $E^0_{Ni^{2+}/Ni} > E^0_{Zn^{2+}/Zn}$. Поэтому на катоде осаждается чистый никель.

Таким образом, в результате рафинирования никель осаждается на катоде, медь — 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 некоторых токсичных соединений (CO, синильная кислота и т.д.). При замене графитовых анодов на полупроводниковые оксидные на последних выделяется кислород и соответственно производство становится 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 NaCl с получением газообразных 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 омических потерь электролиз ведут в растворе NaOH), диоксид марганца из раствора $MnSO_4$, окислители: пероксид водорода, пермарганат калия, гипохлорит, хлораты, хроматы и т.п., некоторые органические вещества, например анилин из нитробензола.

Получение гальванопокрытий. Гальваническими называются металлические покрытия, наносимые на поверхность какого-либо изделия методом электролиза. Гальваническим способом можно получить покрытия всеми металлами и сплавами, которые могут выделяться на катоде. Толщина покрытий в зависимости от их назначения составляет 1 — 100 мкм.

Гальванические покрытия широко применяются во многих областях техники и имеют различные назначения: а) защита от коррозии: цинкование, кадмирование, лужение и др.; б) защита от коррозии и придание красивого внешнего вида (защитно-декоративные): никелирование, хромирование, серебрение и золочение; в) повышение электрической проводимости: меднение, серебрение, золочение; г) повышение твердости и износостойкости: хромирование, родировние, палладирование; д) получение магнитных пленок: осаждение сплавов никель — кобальт и железо — никель; е) улучшение отражательной способности поверхности: серебрение, родирование, палладирование, хромирование; ж) улучшение способности к пайке: лужение, осаждение сплава олово — свинец; з) уменьшение коэффициента трения: свинцевание, хромирование, осаждение сплавов олово — свинец, индий — свинец и др.

Нанесение гальванических покрытий проводится в электролизере, называемом гальванической ванной.

Катодом служит изделие, на которое наносится покрытие. На катоде идет процесс восстановления находящихся в растворе электролита ионов металла (электроосаждение металла): $M^{n+} + ne \rightarrow M$. Анодом обычно служит такой же металл, что и металл покрытия. Процесс на аноде противоположен процессу на катоде: $M - ne \rightarrow M^{n+}$.

Электролиз с растворимым анодом имеет большие достоинства, так как равновесные потенциалы анода и катода одинаковы и напряжение электролизера является лишь суммой поляризации и омических потерь. Кроме того, содержание ионов металла в растворе остается постоянным, так как расход ионов на катоде компенсируется поступлением их с анода.

Однако иногда применение растворимых анодов невозможно, например при хромировании, так как металлический хром очень быстро растворяется химически и раствор пересыщается солями хрома (VI) . Поэтому ведут электролиз с нерастворимыми анодами, и на аноде выделяется кислород.

В состав растворов для получения гальванических покрытий кроме соли металла, осаждаемого на катоде, вводятся добавки, увеличивающие электрическую проводимость раствора (например серная кислота, сульфат натрия), активирующие анодный процесс (например хлорид натрия), а также обеспечивающие постоянное значение pH раствора (буферные добавки). Кроме того, введение некоторых добавок, называемых блескообразователями, позволяет получить на катоде металлические покрытия, не требующие механической или электрохимической полировки.

Если обрабатываемое изделие имеет сложную форму, то возникает задача обеспечения равномерного осаждения металла по всей поверхности изделия, так как плотность тока на выступах, расположенных ближе к аноду, соответственно и толщина осадка металла на выступах будут больше, чем в углублениях. Для более равномерного осаждения металла используют несколько способов, в том числе повышение катодной поляризации. Так как поляризация возрастает с увеличением плотности тока, то ее величина на выступающих участках будет выше, чем в углублениях. Это вызывает перераспределение тока и соответственно толщины осадка в сторону большей равномерности. Катодную поляризацию повышают, добавляя в раствор комплексные соединения, поверхностно-активные вещества.

Для обеспечения прочного сцепления металла-покрытия с основным металлом необходимо перед нанесением покрытия удалить с поверхности основного металла загрязнения и оксиды. Это достигается обезжириванием поверхностей в органических растворителях или щелочах, травлением их в растворах кислот и тщательной промывкой в воде.

Никелирование ($Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$) обычно проводят в растворах, содержащих сульфат никеля, борную кислоту и хлорид натрия. Борная кислота обеспечивает сохранение pH раствора в пределах 4,5–5,5. В растворах с более высоким значением pH выпадает гидроксид никеля и ухудшается качество покрытия. В более кислых растворах (pH<4) растет доля тока, идущая на выделение водорода на катоде, и соответственно снижается выход никеля по току. Хлорид натрия необходим для предотвращения пассивации никелевых анодов. Хлорид-ионы Cl^- адсорбируются на поверхности никеля и предупреждают образование оксидных слоев. Кроме того, в растворы никелирования нередко вводят блескообразователь, например кумарин, $C_9H_8O_2$ и *n*–толуолсульфамид $CH_3C_6H_4SO_2NH_2$.

Меднение изделий осуществляется в сернокислотных или цианистых растворах. Первые, кроме сульфата меди, содержат серную кислоту, необходимую для повышения электрической проводимости раствора и предотвращения гидролиза соли меди. Достоинством меднения в сернокислотном растворе ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$) является высокая скорость процесса, поэтому такие растворы применяются в случае необходимости получения толстых покрытий. Однако потенциал меди в этих растворах положительнее потенциала железа ($E_{Cu^{2+}/Cu} > E_{Fe^{2+}/Fe}$), поэтому при погружении стальных изделий в рас-

твор происходит контактное вытеснение меди с образованием рыхлого осадка металла:

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$$

Для меднения стальных изделий необходим подслой меди, осажденный из цианистых растворов, в которых медь находится в основном в виде комплексных ионов $[Cu(CN)_3]^{2-}$. Реакция на катоде может быть представлена уравнением

$$[Cu(CN)_3]^{2-} + e \rightarrow Cu + 3CN^-$$

Константа нестойкости комплексного иона меди очень мала ($K_{нест} = 2{,}6 \cdot 10^{-29}$), соответственно очень мала и концентрация "свободных" ионов меди Cu^+. Электродный потенциал меди в цианистом растворе становится отрицательнее потенциала железа ($E_{[Cu(CN)_3]^{2-}/Cu} < E_{Fe^{2+}/Fe}$), и контактное вытеснение меди из раствора не происходит, поэтому в таком растворе можно проводить меднение стальных изделий. Кроме того, электроосаждение меди из комплексных ионов протекает с высокой поляризацией, что обеспечивает равномерное распределение металла по поверхности изделия сложной формы. **Цианистые растворы очень токсичны.**

Цинкование проводят в основном в сульфатном или цианистом растворах. Сульфатный электролит содержит кроме сульфата цинка сульфат натрия, сульфат алюминия (буферная добавка), блескообразователь (декстрин и др.). $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$. В цианистом растворе цинк находится в виде комплексного иона $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Из такого раствора удается осадить на катоде гладкие мелкокристаллические покрытия, равномерно распределенные по поверхности изделия. Суммарная реакция на катоде:

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e \rightarrow Zn + 4CN^-$$

Хромирование проводят из раствора, содержащего оксид хрома CrO_3 и серную кислоту (соотношение по массе примерно 100:1). Выход по току хрома на катоде составляет 10—20%, остальная доля электричества расходуется на выделение водорода. Суммарная реакция осаждения хрома на катоде:

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \rightarrow Cr + 4H_2O$$

Анодом служит листовой свинец, устойчивый в растворе хромирования. На аноде выделяется кислород

$$3H_2O - 6e \rightarrow {}^3/_2O_2 + 6H^+$$

Хромовые покрытия отличаются высокой твердостью, износостойкостью и красивым внешним видом, поэтому, несмотря на сложность процесса хромирования, он широко применяется в различных областях техники.

Электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов. Для изменения размеров и формы, а также состояния поверхности металлических изделий используют электрохимические способы обработки, при которых производится электроокисление металлических изделий: электрохимическая размерная обработка, анодирование и др.

Анодная обработка изделий для придания им требуемой формы получила название электрохимической обработки металлов (ЭХОМ). Этот способ обработки металлов во многих случаях имеет важные достоинства, так как позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации и металлы, которые механически или вообще не могут быть обработаны, или обрабатываются с большим трудом (например, очень твердые металлы и сплавы). Кроме того, инструмент (катод) при этом не изнашивается, а обработка не влечет изменения структуры металла. К недостаткам ЭХОМ относится большой расход энергии, поэтому этот метод не применяется для обработки обычных металлов, сплавов и изделий простой конфигурации. Как и при обычном электролизе с растворимыми анодами, при ЭХОМ происходит анодное растворение металла: $M - ne \rightarrow M^{n+}$. На катоде, который при электрохимической обработке называют инструментом, обычно выделяется водород: $2H^+ + 2e = H_2$.

Особенностью ЭХОМ по сравнению с другими методами электролиза является высокая скорость растворения металлов. Плотность тока при электрохимической обработке металлов в сотни и тысячи раз выше плотности тока других электрохимических процессов. Для обеспечения высоких скоростей процесса (высоких плотностей тока) при относительно невысоких напряжениях необходимо снизить омическое падение напряжение и поляризацию электродов. Для этого уменьшается зазор между электродами (до 0,1 мм) и используется раствор электролита с высокой электрической проводимостью. Для снижения поляризации и предотвращения пассивации анода необходимо принудительно с высокой скоростью выводить продукты 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 ис-

точника тока подключается катод (инструмент), обычно изготавливаемый из стали. На катоде выделяется водород. Между электродами сохраняется небольшой зазор, по мере растворения анода передвигают катод, чтобы сохранить малое расстояние между анодом и катодом. В зазор между электродами подается под давлением раствор электролита, в данной установке через полость в центре катода. Раствор электролита выносит из межэлектродного пространства продукты анодного растворения и газообразные продукты катодной реакции. Последние затем удаляются в атмосферу, а продукты растворения тем или иным способом выводятся из раствора электролита. В качестве растворов электролитов для обработки сталей и многих цветных металлов (никель, медь, кобальт, титан) и их сплавов применяется раствор NaCl; для обработки алюминия, цинка, олова и их сплавов — раствор $NaNO_3$, для обработки молибдена и вольфрама – раствор NaOH.

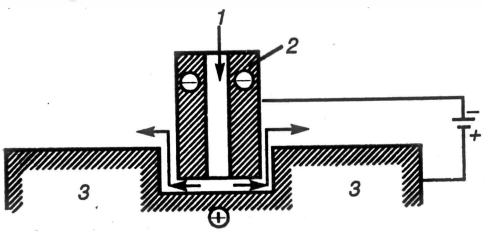


Рис. 9.13. Схема электрохимической обработки металлов:
1 — раствор электролита; *2* — катод (инструмент); *3* — анод (изделие)

В настоящее время ЭХОМ используется для обработки лопаток турбин, штампов и пресс-форм, твердых и тугоплавких металлов и сплавов, получения и обработки отверстий и полостей, для фрезерования, точения и шлифования различных изделий, заточки инструмента.

Анодное оксидирование (анодирование) широко применяется для обработки металлов и прежде всего алюминия. Алюминиевое изделие играет роль анода электролизера. Электролитом служит раствор серной, ортофосфорной, хромовой, борной или щавелевой кислот, катодом может быть металл, 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 уравнением:

$$2Al + 3H_2O - 6e = Al_2O_3 + 6H^+$$

Механизм реакции имеет сложный характер. Электродная реакция протекает в несколько стадий. Наряду с образованием оксида происходит его частичное растворение в кислоте:

$$Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2O$$

В результате пленка становится пористой, через поры пленки проникают ионы и процесс роста пленки продолжается. Полученная пленка Al_2O_3 имеет ценные свойства. Она весьма пориста, причем размеры пор очень малы. Вследствие этого пленка может быть пропитана различными составами, повышающими коррозионную стойкость поверхности. Красители также могут придать поверхности разнообразную окраску, что используется при декоративной обработке алюминия 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, щавелевой и лимонной кислот получаются тонкие плотные пленки с высоким электросопротивлением, например на алюминии высокой чистоты – пленки с электросопротивлением 10^{14} Ом·см. Поэтому оксидирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах.

Кроме алюминия производят также электрохимическое оксидирование магния, меди и титана, например, по реакции

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+ + 2e$$

Электролиз нашел применение в различных отраслях в технике, причем области его использования непрерывно расширяются. Например, в последние годы разработаны электрохимические преобразователи информации и электрохромные устройства, в основе действия которых лежат законы электролиза.

Вопросы и задачи для самоконтроля

9.20. На электролитическое рафинирование в водных растворах H_2SO_4 поступила медь, содержащая примеси цинка и серебра. Какие процессы будут протекать на аноде и катоде? Где окажутся в результате рафинированные серебро, медь и цинк? Какое время нужно для проведения электролиза при токе 100 А, чтобы на аноде растворилось 1,37 кг меди при $B_{Cu} = 100\%$?

9.21. 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/м^2, выходе хрома по току 30% и плотности хрома 7,14 г/см^3. Рассчитайте объемы других веществ при нормальных условиях, выделившихся на аноде и катоде на единице площади электродов (1 м^2) за это время.

9.22. Сколько времени необходимо для электрохимического фрезерования в никеле канавки длиной 10 см, шириной 1 см и глубиной 0,1 см при токе 100 А и выходе по току 50%? Плотность никеля 8,9 г/см^3.

§9.8. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ

Одним из наиболее перспективных является электрохимический способ преобразования химической энергии в электрическую, который осуществляется в химических источниках тока. К достоинствам последних относится высокий КПД, бесшумность, безвредность, возможность использования в космосе и под водой, в переносных устройствах, на транспорте и т.п. К химическим источникам тока относят гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы.

Гальванические первичные элементы. Гальваническими первичными элементами* называют устройства для прямого преобразования химической энергии заключенных в них реагентов в электрическую. Реагенты (окислитель и восстановитель) входят непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. После расхода реагентов элемент не может больше работать. Таким образом, это источник тока одноразового действия непрерывного 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. ЭДС элемента определяется термодинамическими функциями протекающих в нем процессов (см. §9.2). Напряжение элемента U меньше ЭДС из-за поляризации электродов и омических потерь:

$$U = E_э - I(r_1 + r_2) - \Delta E\,, \qquad (9.23)$$

где $E_э$ — ЭДС элемента; I — ток; r_1 и r_2 — сопротивление проводников первого и второго рода внутри элемента; ΔE — поляризация элемента, равная сумме катодной и анодной поляризаций.

Поляризация возрастает с увеличением плотности тока (см. §9.5). Кроме того, при увеличении плотности тока растет омическое падение напряжения. 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

---

* Принцип работы гальванического (первичного) элемента был рассмотрен на примере элемента Даниэля — Якоби (см. §9.2).

поляризация элемента. Поэтому при разряде элемента напряжение его постепенно снижается. Кривая изменения напряжения во времени в процессе разряда называется разрядной кривой элемента. Чем меньше меняется напряжение при разряде элемента, тем больше возможностей его применения.

Емкость элемента — это количество электричества, которое источник тока отдает при разряде. Она определяется массой запасенных в элементе реагентов и степенью их превращения. 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 тока разряда приводит к уменьшению емкости и напряжения, соответственно и энергии. Уменьшение рабочей температуры ниже нуля приводит к заметному снижению энергии элемента. Для сравнения элементов используется удельная энергия, т.е. энергия, отнесенная к единице массы или объема элемента. Так как при увеличении тока напряжение элемента падает, то энергия и удельная энергия элемента также уменьшается. 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 элементов, 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 и магний, а в последние годы – литий, окислителями (катодами) – оксиды металлов (марганца, меди, серебра) и серы, хлориды (меди и свинца), сульфиды железа, а также кислород воздуха и др.

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 используется паста, состоящая из раствора хлорида аммония с добавкой муки или крахмала (загустителя) или бумага, пропитанная раствором КОН. Схема элемента с солевым электролитом:

$$(+)MnO_2, C \mid NH_4Cl \mid Zn\ (-)$$

На аноде происходит анодное окисление цинка, на катоде Mn(IV) восстанавливается до Mn(III). Суммарное уравнение токообразующей реакции:

$$Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 = [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + 2MnOOH$$

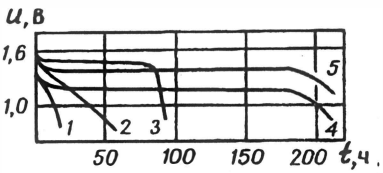


Рис. 9.14. Разрядные кривые первичных элементов одинаковой массы: марганцево-цинковых с солевым (*1*) и щелочным (*2*) электролитом, серебряно-цинкового (*3*), воздушно-цинкового (*4*) и сульфиджелезно-литиевого с неводным раствором электролита(*5*)

Разрядная кривая элемента приведена на рис.9.14, кривая *1*, а характеристики элементов в приложении 8. Элементы относительно недороги, однако напряжение их заметно падает во времени, с увеличением нагрузки и особенно резко при минусовых температурах. Элементы с такими же реагентами, но с щелочным электролитом (КОН) имеют более высокие характеристики (рис.9.14, кривая *2*, приложение 8). При замене диоксида марганца пористым угольным электродом, содержащим катализатор восстановления кислорода воздуха, поступающего в элемент через специальные отверстия и каналы, существенно улучшаются параметры элемента (рис.9.14, кривая *4* и приложение 8).

Высокие напряжение и удельную энергию (рис.9.14, приложение 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 приводятся в рабочее состояние (активируются) непо-

средственно перед началом их использования. Примером такого элемента может служить медно-хлоридно-магниевый, в котором анодом служит магний, а окислителем — хлорид меди (I), электролитом – сухой хлорид натрия. Элемент хранится в сухом состоянии и перед использованием заливается водой. Элементы могут хранится длительное время и имеют приемлемые характеристики (приложение 8).

Коррозию можно предотвратить применением неводных растворов электролитов, в которых устойчивы даже щелочные металлы. В последние годы разработаны элементы с литиевыми анодами, неводными растворами электролитов (в 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. приложение 8) и способностью работать при отрицательных температурах (до –50°С). Они используются в электронной аппаратуре, часах, портативных ЭВМ, кинокамерах, медицинских приборах, а также в военной технике.

Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. Если окислитель и восстановитель хранятся вне элемента и в процессе работы подаются к электродам, которые не расходуются, то элемент может работать длительное время. Такие элементы называют топливными. В топливных элементах (ТЭ) химическая энергия восстановителя (топлива) и окислителя, непрерывно и раздельно подаваемых к электродам, непосредственно превращается в электрическую энергию. Удельная энергия ТЭ значительно выше энергии гальванических элементов. В ТЭ используют жидкие или газообразные восстановители (водород, метанол, метан) и окислители, обычно кислород воздуха.

Рассмотрим работу ТЭ (рис.9.15) на примере кислородно-водородной системы с щелочным электролитом. В таком элементе происходит превращение химической энергии реакции окисления водорода $H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$ в электрическую энергию. К аноду подводится топливо (восстановитель), в данном примере водород, к катоду — окислитель,

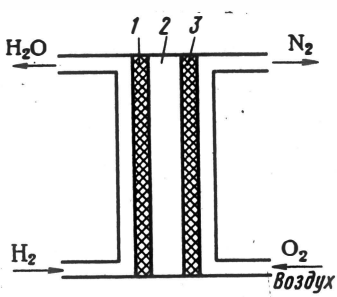


Рис. 9.15. Схема кислородно-водородного топливного элемента:
1 — анод; *2* — электролит; *3* — катод

обычно чистый кислород или кислород воздуха. Схема кислородно-водородного ТЭ может быть записана в виде

$$H_2, M \mid KOH \mid M, O_2$$

где М – проводник 1-го рода, играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода. На аноде элемента протекает реакция окисления водорода по уравнению

$$H_2 + 2OH^- - 2e = 2H_2O$$

На катоде восстанавливается кислород

$$^1/_2O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$$

Во внешней цепи происходит движение электронов от анода к катоду, а в растворе — движение ионов OH^- от катода к аноду. Суммированием уравнений анодной и катодной реакций получаем уравнение токообразующей реакции:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$$

В результате протекания этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую.

Топливные элементы характеризуются ЭДС, напряжением, мощностью и КПД. ЭДС элемента можно рассчитать по уравнению (9.3). Например, стандартная ЭДС водородно-кислородного ТЭ равна

$$E_э^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{2F} = -\frac{-237\ кДж/моль}{2 \cdot 96{,}5 кДж/(В \cdot моль)} = 1{,}23 В,$$

где ΔG_{298}^0 -- стандартная энергия Гиббса образования воды при 298 К.

Для большинства ТЭ ЭДС составляет 1,0–1,5 В. Напряжение элементов меньше ЭДС [см. уравнение (9.23)]. Снижение поляризации ТЭ достигается применением катализаторов, увеличением поверхности электродов, повышением температуры и концентрации (или давления) реагентов. Для уменьшения омического сопротивления элемента применяют электролиты с высокой электрической проводимостью. Особую роль в топливных элементах играют электроды, поскольку они определяют электродную поляризацию и соответственно поляризацию элемента. Для увеличения поверхности обычно применяют пористые электроды, изготовленные из мелких порошков металла или угля. В качестве катализаторов электродов ТЭ используются металлы

платиновой группы. На этих электродах уже при 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, H_3PO_4 или ионообменные мембраны (полимерные электролиты). Элементы с фосфорнокислым электролитом работают при температуре 200°С. Реакции в этих ТЭ:

$$2H_2 - 4e \rightarrow 4H^+ \text{ (на аноде)}$$

и

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \text{ (на катоде)}$$

Природные виды топлива: нефть, природный газ и особенно уголь в низкотемпературных ТЭ практически не окисляются, процесс электроокисления этих видов топлива значительно ускоряется в высокотемпературных ТЭ, работающих при 500°С и выше. В таких элементах, естественно, не могут применяться водные растворы электролитов, поэтому используются или расплавленные соли ($Li_2CO_3 + Na_2CO_3$), или твердые ионные проводники — твердые электролиты, например смесь ZrO_2 и Y_2O_3. Вместо Pt–катализаторов в высокотемпературных ТЭ применяют на аноде никель, а на катоде — оксид никеля, $LaCoO_3$ или $La_x\ Sr_{1-x}MnO_3$. Основная проблема в разработке высокотемпературных элементов – это повышение срока их службы. Параметры различных ТЭ 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 направляется в топливный элемент:

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$$

В отличие от гальванических ТЭ не могут работать без вспомогательных устройств. Для увеличения напряжения и тока элементы соединяют в батареи. При обеспечении непрерывной работы батареи ТЭ необходимы устройства для подвода реагентов, отвода продуктов реакции и теплоты и др. Установку, состоящую из батарей ТЭ, систем хранения, обработки и подвода топлива и окислителя, отвода продук-

тов 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) по сравнению с тепловыми машинами. Кроме того, они существенно меньше загрязняют окружающую среду. Наиболее разработаны кислородно-водородные энергоустановки, которые уже применяются на космических кораблях. Они обеспечивают космический корабль и космонавтов не только электроэнергией, но и водой, которая является продуктом реакции в топливном элементе. Удельная энергия этих установок составляет 400–800 Вт·ч/кг, а КПД — 60–70%. Построены и испытаны электрохимические энергоустановки и электростанции мощностью от 40 кВт до 11 МВт, работающие на природном топливе. В последние годы большое внимание уделяется разработке электрохимических энергоустановок для электромобилей, работающих на водороде или метаноле (см. § 15.2).

Аккумуляторы. Устройства, в которых электрическая энергия превращается в химическую, а химическая – снова в электрическую, называют аккумуляторами. В аккумуляторах под воздействием внешнего источника тока накапливается (аккумулируется) химическая энергия, которая затем переходит в электрическую. 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 аккумуляторов осуществляются многократно.

Аккумулятор в наиболее простом виде имеет два электрода (анод и катод) и ионный проводник между ними. На аноде как при разряде, так и при заряде протекают реакции окисления, на катоде — реакции восстановления. Так как при разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, то разрядные характеристики его описываются уравнениями (9.23). Напряжение аккумулятора при разряде меньше ЭДС из-за поляризации и омических потерь. Емкость аккумулятора зависит от природы и количества реагентов (активных масс) и уменьшается при увеличении плотности тока из-за снижения степени использования активных масс. Емкость также может падать при хранении из-за побочных реакций (саморазряд). Поскольку при заряде

аккумулятор работает как электролизер, то его напряжение описывается 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, аккумуляторы характеризуются 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 количествах разрядно-зарядных циклов) и стоимостью.

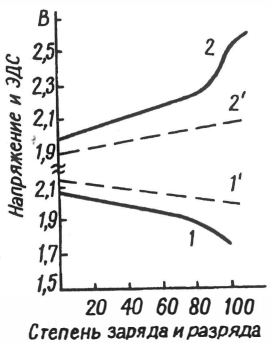


Рис. 9.16. Типичные разрядные (*1* и *1'*) и зарядные (*2* и *2'*) кривые свинцового аккумулятора: *1* и *2* — напряжение; *1'* и *2'* — ЭДС

В настоящее время наиболее распространенными являются свинцовые аккумуляторы, в которых в качестве электролита используется раствор H_2SO_4, поэтому они называются еще кислотными. Электроды кислотного аккумулятора обычно представляют собой свинцовые решетки. Решетки вначале заполняются оксидом свинца, который при взаимодействии с H_2SO_4 превращается в $PbSO_4$. Электроды разделяются друг от друга раствором H_2SO_4 и пористыми сепараторами. Аккумуляторы соединяют в батарею, которая помещается в баки из эбонита или полипропилена.

Суммарная реакция в аккумуляторе

$$2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{разряд}}{\overset{\text{заряд}}{\rightleftharpoons}} Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

ЭДС аккумулятора может быть рассчитана по уравнению

$$E_э = E_э^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H^+}^4 a_{SO_4^{2-}}^2}{a_{H_2O}^2},$$

где $E_э^0 = 2{,}04$В.

В результате заряда активная масса одного электрода превращается из $PbSO_4$ в Pb, а активная масса второго электрода из $PbSO_4$ превращается в PbO_2. Так как ЭДС аккумулятора зависит от концентрации серной кислоты, которая при заряде аккумулятора возрастает, то увеличивается и ЭДС аккумулятора (см. рис.9.16). Можно было бы увеличить ЭДС аккумулятора путем заливки его концентрированной серной кислотой, однако при повышении концентрации H_2SO_4 свыше 30% уменьшается ее электрическая проводимость и увеличивается растворимость свинца, поэтому оптимальными являются 32–39%-ные растворы H_2SO_4 (пл.1,24–1,30 г/см^3). Напряжение при заряде выше ЭДС и растет в течение заряда. В конце заряда напряжение достигает значения, достаточного для электролиза воды, тогда начинается выделение водорода и кислорода:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\,, \quad H_2O - 2e \rightarrow {}^1/_2O_2 + 2H^+$$

В конце заряда происходит только электролиз воды, поэтому выделение пузырьков газа («кипение») служит признаком окончания заряда свинцового аккумулятора.

Свинцовый аккумулятор обладает существенными достоинствами (см. приложение 9): высоким КПД (около 80%), высокой ЭДС и относительно малым ее изменением при разряде, простотой и невысокой ценой. Недостатки свинцовых аккумуляторов: небольшая удельная энергия, саморазряд аккумулятора при хранении и малый срок службы (2–5 лет). Свинцовые аккумуляторы широко используются на автомобилях и других транспортных средствах, сельскохозяйственных и дорожных машинах (стартерные аккумуляторы), а также на электростанциях, телефонных станциях и других объектах. Следует отметить, что свинец очень токсичен, поэтому при производстве аккумуляторов и переработке отработавших срок аккумуляторов должна применяться герметичная аппаратура и полная автоматизация процессов.

Промышленность выпускает также щелочные аккумуляторы. Наиболее распространенные из них никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы. Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательный электрод — соответственно кадмий или железо. Ионным проводником служит 20–23%-ный раствор КОН. Суммарные реакции в наиболее простом виде можно записать уравнениями:

$$2NiOOH + Cd + 2H_2O \underset{\text{разряд}}{\overset{\text{заряд}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2;\ E^0_э = 1{,}45\ \text{В},$$

$$2NiOOH + Fe + 2H_2O \underset{\text{разряд}}{\overset{\text{заряд}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2;\ E^0_э = 1{,}48\ \text{В}.$$

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. приложение 9). Никель-железные аккумуляторы дешевле никель-кадмиевых, но имеют несколько худшие показатели на единицу массы (приложение 9). Они применяются для питания электрокар, погрузчиков и рудничных электровозов. Никель-кадмиевые аккумуляторы используются для питания аппаратуры связи, радиоприемников, магнитофонов и различной электронной аппаратуры. Следует отметить, что кадмий является высокотоксичным металлом, поэтому в будущем ожидается замена никель-кадмиевых на другие аккумуляторы.

В последние годы разработаны никель-металлогидридные аккумуляторы, в которых отрицательным электродом является гидрид металла (соединение водорода с интерметаллидами MH_x, например $LaNi_5H_6$). Такие аккумуляторы имеют достаточно высокие значения удельной массовой энергии (см. приложение 9).

Проводятся исследования по совершенствованию существующих и созданию новых аккумуляторов. Это в значительной степени обусловлено необходимостью создания электромобилей, не дающих вредных выбросов в окружающую среду.

Созданы никель-цинковые аккумуляторы, в которых отрицательным электродом служит цинк, а положительным электродом — гидроксид никеля (см. приложение 9). Однако этот аккумулятор имеет пока малый срок службы.

В последние годы активно разрабатываются аккумуляторы с литиевым отрицательным электродом, неводным раствором электролита и положительным электродом на базе оксидов ванадия, никеля, кобальта и марганца. Выпускаются литий-ионные аккумуляторы, в которых как на катоде, так и аноде происходит интеркалация (см. гл. 4) ионов лития (соответственно в оксиды и графит):

$$xLi^+ + C + xe \rightleftarrows Li_xC$$

$$xLi^+ + MO_n + xe \rightleftarrows Li_xMO_n$$

Достоинством их является высокая удельная энергия (см. приложение 9), однако пока они работают при малых токах, поэтому могут использоваться в электронной и другой слаботоковой аппаратуре.

Таким образом, разработаны и широко используются в технике различные химические источники тока. В последние годы созданы новые более эффективные аккумуляторы и экологически чистые энергоустановки на основе топливных элементов.

Задачи для самоконтроля

9.23. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 298 К, в котором протекает реакция

$$AgO + Zn = Ag + ZnO$$

Сравните полученное значение с напряжением реального элемента (см. приложение 8) и объясните причины отличия этих величин.

9.24. Рассчитайте стандартную ЭДС кислородно–метанового топливного элемента при 298 К, в котором протекает реакция

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O(г)$$

9.25. Рассчитайте ЭДС свинцового аккумулятора при 298 К и активностях ионов H^+ и SO_4^{2-}, равных 5, и активности воды, равной 1.

Глава десятая

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

§10.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Коррозия — это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

Коррозия самопроизвольный процесс и соответственно 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% от ежегодного их выпуска. Однако во многих случаях косвенные убытки от коррозии могут значительно превышать прямые потери за счет растворения металла. Замена прокорродировавшего котла или конденсатора на большой теплоэлектростанции может нанести энергосистеме существенный ущерб. Кроме того, к убыткам от коррозии можно отнести также стоимость потерянного продукта, например, масла, газа, воды из системы с прокорродированными трубами или антифриза через прокорродировавший радиатор. Выброс природного газа и других пожаро- и взрывоопасных веществ через отверстия, образованные вследствие коррозии, может привести к пожарам и даже к мощным взрывам с огромными и материальными потерями и даже с человеческими жертвами, как, например, в случае Башкирской трагедии.

В целом потери народного хозяйства от коррозии исчисляются миллиардами рублей ежегодно. Цель борьбы с коррозией — это сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены. Изучение коррозии и разработка методов защиты металлов от нее представляют теоретический интерес и имеют большое народнохозяйственное значение.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

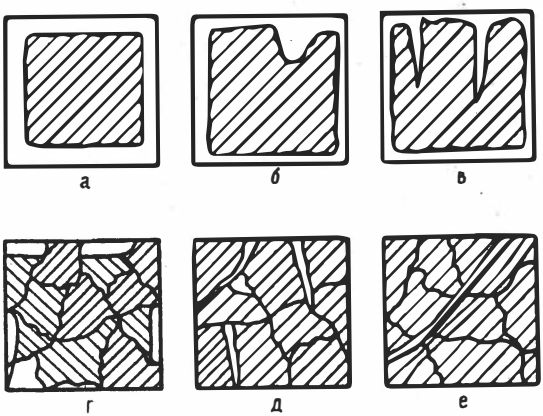
Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды. По условиям протекания коррозионного процесса различают: а) газовую коррозию – в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Примером газовой коррозии может служить окисление металла кислородом воздуха при высоких температурах; б) коррозию в неэлектролитах — агрессивных органических жидкостях, таких, как сернистая нефть и др.

Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Электрохимическая коррозия может протекать: а) в электролитах — в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде; б) в атмосфере любого влажного газа; в) в почве.

Особым видом электрохимической коррозии следует считать коррозию за счет внешнего электрического тока. В качестве примеров подобного 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), избирательная коррозия (растворение одного из компонентов сплава) и коррозионное растрескивание (коррозия при одновременном воздействии химических реагентов и высоких механических напряжений). Данные виды коррозии особенно опасны, так как могут привести к быстрому разрушению машины, аппарата или конструкции.



Р и с .10.1. Виды коррозионных разрушений:
а –– равномерное; *б* — местное; *в* — точечное; *г* — избирательное; *д* — межкристаллическое; *е* — транскристаллическое

Скорость коррозии выражают несколькими способами. Наиболее часто пользуются массовым и глубинным показателями коррозии. Первый из них дает потерю массы (в граммах или килограммах) за единицу времени (секунду, час, сутки, год), отнесенную к единице площади (квадратный метр) испытуемого образца. Глубинный показатель коррозии выражается умень-

шением толщины металла в единицу времени. Скорость электрохимической коррозии можно также выразить величиной тока, приходящегося на единицу площади металла.

Итак, самопроизвольное разрушение металла (коррозия) приносит большие убытки. Коррозия протекает по различным механизмам и вызывает разные виды разрушений.

Задача для самоконтроля

10.1. Скорость равномерной коррозии стального изделия составила 7,9 г/(м^2·ч). Рассчитайте уменьшение толщины металла за единицу времени, принимая плотность стали равной плотности железа.

§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 непосредственным переходом электронов металла на окислитель.

Рассмотрим химическую коррозию в газах (газовую коррозию), в частности, коррозию в атмосфере кислорода. Уравнение реакции окисления металлов кислородом можно записать в общем виде:

$$n\mathrm{M} + \frac{m}{2}\mathrm{O_2} = \mathrm{M}_n\mathrm{O}_m$$

В соответствии с законами химической термодинамики эта реакция, как и другие реакции коррозии, может протекать лишь при условии уменьшения энергии Гиббса системы, т.е. при условии, если энергия Гиббса меньше нуля: $\Delta G < 0$. Так как, по определению, энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю, то энергия Гиббса окисления металлов равна энергии Гиббса образования оксидов. Энергию Гиббса реакции окисления рассчитывают по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{mRT}{2}\ln \bar{p}_{\mathrm{O_2}},$$

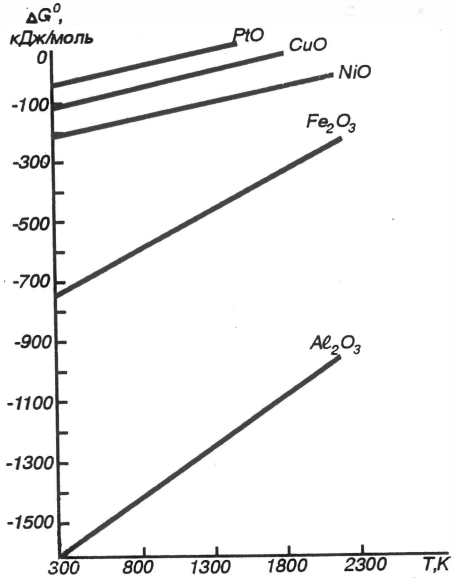
где ΔG^0 — стандартная энергия Гиббса реакции; $\bar{p}_{\mathrm{O_2}}$ — относительное парциальное давление кислорода (p /100).

Стандартные значения ΔG^0 приведены в справочниках. Для подавляющего большинства металлов стандартная энергия Гиббса их окисления 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 при изменении температуры (рис. 10.2), соответственно меняется и давление кислорода, при котором $\Delta G > 0$.

Например, $\Delta G = 0$ для реакции образования Ag_2O достигается при 10 Па и 298 К, 100 кПа и 473 К, для реакции образования PtO – 10^{-11} Па и 298 К и 100 кПа и 853 К. Таким образом, большинство металлов в атмосфере кислорода могут подвергаться химической коррозии. Однако термодинамика указывает лишь на возможность протекания процессов, но не может предсказать их скорость.

Кинетика химической коррозии. Скорость химической коррозии зависит от многих факторов и в первую очередь от характера продуктов коррозии. В процессе окисления на поверхности металла образуется твердая пленка оксидов. Для продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или кислород (или оба одновременно) диффундировали через эту пленку. Обычно с поверхности раздела металл — оксид в направлении от металла к внешней поверхности пленки происходит диффузия ионов металла, а не атомов, так как ионы металлов по размерам меньше атомов. Одновременно в этом же направлении должны перемещаться электроны. Ионы O^{2-} имеют больший радиус, чем атомы, поэтому с поверхности раздела



Р и с . 10.2. Энергия Гиббса образования некоторых оксидов металлов при $\overline{p}_{O_2} = 1$

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 растяжения, благоприятствующие ее разрушению, или же она образуется в условиях сжатия. Это, в свою очередь, зависит от соотношения между объемами продуктов коррозии $V_{ок}$ и металла $V_М$, из которого они образовались:

$$\frac{V_{ок}}{V_м} = \frac{M_{ок}\rho_м}{nM_м\rho_{ок}}, \qquad (10.1)$$

где $V_{ок}$ — объем оксида; $M_{ок}$ — молярная масса оксида; $\rho_м$ — плотность металла; n — число атомов металла в молекуле оксида: $M_м$ — молярная масса металла; $\rho_{ок}$ — плотность оксида.

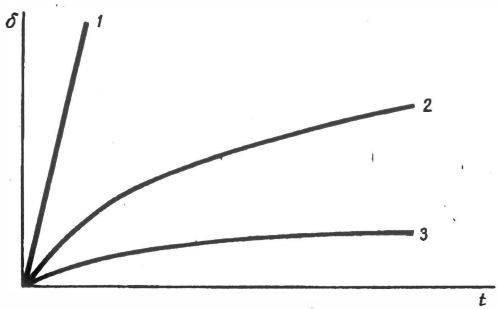
Если $V_{ок}/V_м < 1$, то образующаяся пленка не может быть сплошной и защищать металл от коррозии. Скорость роста пленки во времени у таких металлов остается постоянной (рис. 10.3).

Толщина пленки пропорциональна времени окисления:

$$\delta = kt, \qquad (10.2)$$

где δ — толщина пленки; k — постоянная; t — время окисления.

Для щелочных и щелочно-земельных металлов действительно наблюдается указанный линейный закон роста пленок во времени. При повышении температуры реакция окисления таких металлов начинает резко ускоряться вследствие плохого отвода теплоты. Рыхлая пленка оксида металла является препятствием для отвода теплоты, выделяющейся в ходе реакции. В результате происходит разогрев металла, скорость окисления его резко возрастает. Линейное увеличение толщины пленки во времени на-



Р и с. 10.3. Рост толщины слоя пленки δ во времени по линейному (*1*), параболическому (*2*) и логарифмическому (*3*) законам

блюдается также при высоких температурах для ванадия, вольфрама и молибдена, образующих летучие оксиды.

Для металлов, у которых в результате химической коррозии получаются сплошные пленки ($V_{ок}/V_M > 1$), процесс коррозии будет тормозиться диффузией реагентов через пленку, и по мере утолщения пленки дальнейший рост ее будет все время замедляться. Для таких металлов (Fe, Co, Ni, Mn, Ti) в общем наиболее характерна параболическая зависимость для кинетики окисления (см. рис. 10.3), которая в простейшем случае (исключая начальный период роста пленки) определяется выражением

$$\delta^2 = kDc_{O_2}t, \qquad (10.3)$$

где k — константа; D — коэффициент диффузии иона; c_{O_2} — концентрация кислорода в газе.

Для ряда металлов (Zn, Al, Cr) установлена логарифмическая зависимость роста пленки во времени (рис. 10.3):

$$\delta = k \ln t. \qquad (10.4)$$

Пленки у таких металлов обладают высокими защитными свойствами. 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 известной 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. Быстрое разрушение защитной пленки часто вызывает резкие температурные изменения. Это связано прежде всего с различными коэффициентами линейного расширения металла и пленки.

До сих пор рассматривалось образование, устойчивость и разрушение защитных оксидных пленок, возникающих на металле при химическом взаимодействии его с кислородом. Но помимо кислорода ряд других газов может обладать сильными агрессивными свойствами по отношению к металлам при повышенных температурах. Наиболее активными газами являются фтор, диоксид серы, хлор, сероводород. Их агрессивность по отношению к различным металлам, а следовательно, и скорость коррозии последних не одинаковы. Так, например, алюминий и его сплавы, хром и стали с высоким содержанием хрома устойчивы в атмосфере, содержащей в качестве основного агрессивного агента кислород, но становятся совершенно неустойчивыми, если в атмосфере присутствует хлор. Никель неустойчив в атмосфере диоксида серы, а медь вполне устойчива. Коррозия низколегированных и углеродистых сталей в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, в топочных и печных газах сильно зависит от соотношения CO и O_2. Повышение содержания O_2 увеличивает скорость газовой коррозии и, наоборот, повышение содержания CO ослабляет коррозию. Ряд металлов (Co, Ni, Cu, Pb, Cd, Ti) устойчивы в атмосфере чистого водяного пара при температуре выше температуры кипения воды.

Различная скорость коррозии металлов в разных средах обусловлена прежде всего свойствами образующихся на поверхности металлов пленок. При изменении состава внешней среды 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.

Задачи для самоконтроля

10.2. Рассчитайте парциальное давление кислорода, ниже которого газовая коррозия Cu при 298 K с образованием CuO невозможна. Рассчитайте температуру, выше которой газовая коррозия в атмосфере кислорода ($\overline{p}_{O_2} = 1$) с образованием CuO невозможна.

10.3. Во сколько раз возрастает толщина пленки при увеличении продолжительности газовой коррозии никеля и алюминия от 9 до 100 ч?

§10.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Механизм электрохимической коррозии. Коррозия металла в средах, имеющих ионную проводимость, протекает через анодное окисление металла

$$M - ne \rightarrow M^{n+}$$

и катодное восстановление окислителя (Ox)

$$Ox + ne \rightarrow Red$$

Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода O_2, хлора Cl_2, ионы H^+, Fe^{3+}, NO^{3-} и др. Наиболее часто при коррозии наблюдается ионизация (восстановление) кислорода:

в нейтральной или щелочной среде

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

в кислой среде

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$$

и выделение водорода

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением кислорода (коррозия с кислородной деполяризацией) (рис. 10.4). Коррозия с участием ионов водорода называется 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 CO_2, SO_2, O_2 и другие газы. Кроме электрохимических реакций при коррозии обычно протекают вторичные химические реакции, например, взаимодействие ионов металла с гидроксид-ионами, концентрация которых повышается в результате катодных реакций

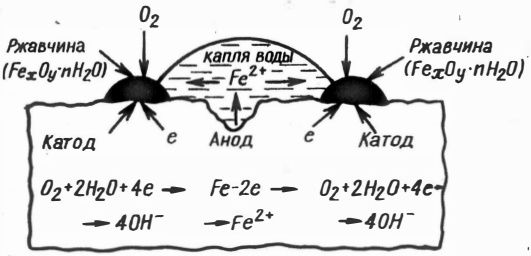


Рис. 10.4. Схема коррозии стали при контакте с водой с поглощением кислорода (атмосферная коррозия)

$$M^{n+} + nOH^- = M(OH)_n$$

Как видно, процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальванических элементах.

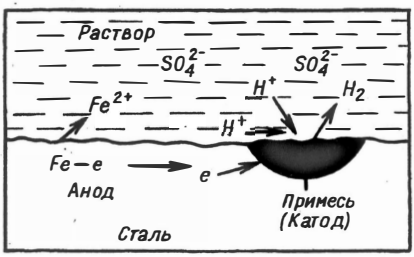


Рис. 10.5. Схема коррозии стали в растворе H_2SO_4 с выделением водорода

Основным отличием процессов электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри металла. Химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а лишь в виде теплоты. Схема электрохимической коррозии железа в контакте с углеродом приведена на рис. 10.5. На анодных участках происходит реакция окисления железа

$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$$

На катодных участках происходит восстановление водорода

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

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 называются катодными. Наличие участков, на которых катодные реакции протекают быстрее, увеличивает скорость коррозионного процесса. На других участках будет протекать в основном растворение металла и поэтому они называются анодными. 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 катодные, так и анодные процессы идут по всей поверхности металла. Коррозионный процесс в отсутствие участков, катализирующих катодные реакции, протекает медленнее, чем при наличии катодных катализаторов. Так, например, цинк высокой степени чистоты растворяется в растворе серной кислоты значительно медленнее, чем технический цинк, содержащий примеси, 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 энергия Гиббса реакции ΔG имеет отрицательное значение. Так как энергия Гиббса реакции непосредственно связана с ЭДС элемента $E_э = -(\Delta G/nF)$, то возможность протекания коррозии может быть установлена по знаку ЭДС элемента. Если ЭДС элемента имеет положительное значение ($E_э > 0$), то коррозия возможна. Так как ЭДС равна разности потенциалов окислителя и восстановителя $E_э =$

$= E_{ок} - E_{восст}$, то коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя положительнее потенциала металла:

$$E_{ок} > E_{M^{n+}/M}. \qquad (10.5)$$

Потенциал кислородного электрода при 298 К описывается уравнением

$$E_{O_2/OH^-} = 1{,}23 + 0{,}0147 \lg \bar{p}_{O_2} - 0{,}059\text{pH}.$$

Потенциал водородного электрода описывается уравнением

$$E_{H^+/H_2} = -0{,}059\text{pH} - 0{,}0295 \lg \bar{p}_{H_2}.$$

Уравнение (10.5) позволяет определить возможность протекания коррозии различных металлов. Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода (см. рис. 9.6, область *3*), то коррозия металла невозможна. Потенциал золота, например, в отсутствие лигандов во всей области pH положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением O_2 и выделением H_2 корродировать не может. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода (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 отрицательнее 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 щелочно-земельные металлы, алюминий, цинк 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 определяют возможность коррозии. Более важной характеристикой служит скорость коррозии, выражаемая через потери металла в единицу времени. Скорость коррозии может быть также выражена по закону Фарадея через ток или плотность тока.

Так как электрохимическая коррозия протекает через несколько взаимосвязанных стадий, то скорость ее зависит от скорости самой медленной стадии, называемой лимитирующей (контролирующей)

стадией процесса. Все остальные стадии вынуждены иметь скорость, равную скорости лимитирующей стадии процесса. Поскольку коррозионные элементы являются короткозамкнутыми микроэлементами, движение электронов в металле не может быть лимитирующей стадией процесса. Движение ионов в растворе обычно также не лимитирует процесс коррозии ввиду очень малого расстояния между микроэлементами (исключение составляют растворы с очень малой электрической проводимостью). Следовательно, лимитирующими стадиями могут быть или реакции анодного окисления металла (анодный контроль), или реакции катодного восстановления окислителя (катодный контроль), или те и другие одновременно (смешанный контроль). Зависимость скорости коррозии ($i_к$) 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 ($i_к$), а на ось ординат — 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

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

или

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$$

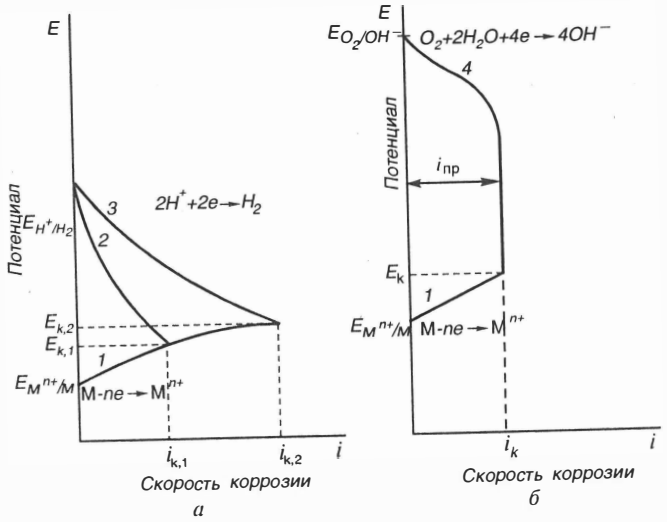
Растворимость кислорода в воде и водных растворах мала; так, при 25°С и p_{O_2} = 21 кПа (парциальное давление кислорода в атмосфере) в воде может быть растворено $2{,}6 \cdot 10^{-7}$ моль/см^3 кислорода. Поэтому катодное восстановление кислорода обычно лимитируется скоростью диффузии кислорода, и реакция протекает с концентрационной поляризацией (рис. 10.6,*б*). Максимальная скорость восстановления кислорода и соответственно максимальная скорость коррозии определяется предельной плотностью тока $i_{пр}$ восстановления кислорода по уравнению (9.19):

$$i_{пр} = 4FD_{O_2}c_{O_2}\delta^{-1},$$

где D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода; c_{O_2} — концентрация кислорода в растворе; δ — толщина диффузионного слоя.

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией растет с увеличением коэффициента диффузии, растворимости кислорода и при перемешивании раствора (уменьшается δ и растет $i_{пр}$). Кривая зависимости скорости коррозии от температуры в системе, сообщающейся с атмосферой, проходит через максимум при 70-80°С. Это обусловлено увеличением коэффициента диффузии кислорода и уменьшением растворимости кислорода в воде при повышении температуры.

Для борьбы с коррозией металла, контролируемой скоростью восстановления кислорода, следует снижать концентрацию кислорода, например, введением восстановителя в раствор или снижением давления кислорода над раствором. Скорость коррозии можно также снизить, изолируя металл от кислорода тем или иным способом. Изменение состава катодных участков мало влияет на коррозию с поглощением кислорода. Поэтому степень чистоты металла обычно не играет существенной роли при коррозии с поглощением кислорода.



Р и с . 10.6. Коррозионные диаграммы для коррозии с поглощением кислорода (*б*) и с выделением водорода (*а*):
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

Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то процесс коррозии протекает как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. Если кислород в системе отсутствует или быстро расходуется в результате коррозии, например, в закрытой системе, то коррозия протекает лишь с выделением водорода (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:

$$H^+ + e \rightarrow H_{адс}$$

или соединением атомов водорода в молекулу

$$H_{адс} + H_{адс} \rightarrow H_2$$

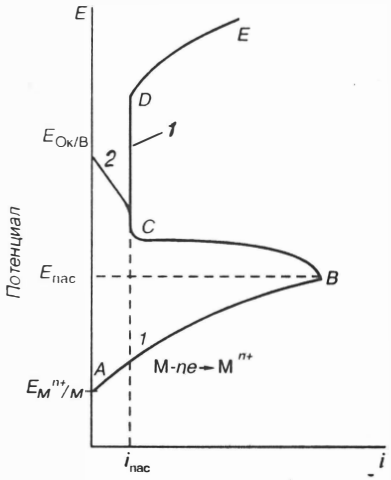
Скорость катодного выделения водорода возрастает с увеличением температуры и концентрации ионов водорода (снижением pH). На скорость этого процесса заметно влияет природа катодных участков. Некоторые металлы (например платина, кобальт, никель и др.) катализируют выделение водорода и катодный процесс на них протекает с высокими скоростями. Поэтому, если в составе металла или сплава находятся металлы, катализирующие выделение водорода, то коррозия может ускоряться за счет этих компонентов в сплаве (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 (рис. 10.6, *а*, кривая *2*). Поэтому присутствие в составе сплава таких компонентов или не меняет скорости коррозии основного металла, или снижает ее из-за уменьшения площади поверхности, занимаемой основным металлом, на которой происходят и растворение металла, и выделение водорода. Влияние природы металла на скорость выделения водорода количественно можно оценить по перенапряжению водорода на различных металлах (см. табл. 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 (рис. 10.6, *а*). Чем выше перенапряжение, тем меньше и скорость выделения водорода при данном потенциале катодного участка, тем ниже скорость коррозии металла. Таким образом, скорость коррозии с выделением водорода может быть замедлена снижением температуры и уменьшением концентрации ионов H^+, очисткой металла от примесей, катализирующих выделение водорода, а также изоляцией поверхности металла. Перемешивание раствора практически не влияет на скорость выделения водорода.

До сих пор рассматривалась скорость коррозии, лимитируемая катодными реакциями. Иногда коррозия может контролироваться и анодными реакциями. Обычно это наблюдается на металлах, способных пассивироваться, таких, как хром, алюминий, титан, цирконий, никель, тантал и др. *Пассивностью металла называется состояние его повышенной коррозионной устойчивости, вызванное торможением анодного процесса.* Согласно термодинамическим расчетам, пассивный металл может подвергаться коррозии, но практически не корродирует из-за того, что анодное растворение его протекает крайне медленно. Например, стандартные потенциалы алюминия ($E^0_{Al^{3+}/Al}$ = -1,66 В), циркония ($E^0_{Zr^{4+}/Zr} = -1{,}54$ В), титана ($E^0_{Ti^{2+}/Ti} = -1{,}63$ В), хрома ($E^0_{Cr^{3+}/Cr} = -0{,}74$ В) значительно отрицательнее потенциалов кислородного и водородного электродов, поэтому можно было бы ожидать, что они будут корродировать как с выделением водорода, так и с поглощением кислорода. Однако они отличаются высокой коррозионной стойкостью вследствие склонности к пассивации. Пассивность в основном вызывается образованием на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев, например, 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 первом участке (*AB*) происходит активное растворение металла. При достижении потенциала образования защитной пассивной пленки (потенциала пассивации, точка *B*), например по реакции

$$M + mH_2O - n\,e \rightarrow MO_m + 2mH^+$$



Р и с. 10.7. Коррозионная диаграмма для коррозии пассивирующегося металла:

1 — анодная кривая растворения металла; *2* — катодная кривая восстановления окислителя

металл покрывается пассивной пленкой и скорость его растворения резко падает (участок *BC*) до плотности тока пассивации ($i_{пас}$) и соответственно скорость коррозии ($i_к = i_{пас}$) 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 двойную роль в коррозионных процессах. С одной стороны, они могут восстанавливаться и этим ускорять коррозию металлов, а с другой (для металла, способного к пассивации), вызвать пассивность металла и резкое торможение коррозии. Некоторые ионы, например ионы Cl^-, наоборот, активируют металлы, препятствуя их пассивации. Причиной активирующей способности ионов Cl^- является его высокая адсорбируемость на металле и высокая растворимость хлоридов металла. Ионы Cl^- вытесняют пассиваторы с поверхности металла, способствуя растворению пассивирующих пленок, и облегчают переход ионов металла в раствор. Поэтому в присутствии в растворе ионов Cl^- и других активаторов у многих металлов способность к пассивации уменьшается или вообще исчезает. Особенно большое влияние ионы Cl^- оказывают на растворение железа, хрома, никеля, алюминия и др.

При рассмотрении кинетики коррозионных процессов в растворах электролитов до сих пор принималось, что процесс в основном протекает по электрохимическому механизму, так как скорость коррозии по химическому механизму (т.е. прямому взаимодействию окислителя с металлом) мала. Российским ученым Я. М. Колотыркиным с сотр. было установлено, что некоторые металлы (железо и хром) в растворах некоторых кислот (например, HCl) могут корродировать с высокими скоростями по химическому механизму.

Итак, 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 его потенциалом. Коррозия с поглощением кислорода лимитируется стадией диффузии кислорода и возрастает с увеличением его концентрации и при перемешивании и 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.

Вопросы и задачи для самоконтроля

10.4. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Объясните это явление, составив уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

10.5. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным и какой — катодным? Составьте уравнения соответствующих процессов.

10.6. Объясните, почему в атмосферных условиях цинк корродирует, а золото нет? Подтвердите это расчетами.

10.7. Возможна ли коррозия олова в водном растворе с pH 6 при контакте с воздухом. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?

10.8. Приведите примеры металлов, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем pH: а) 2,0; б) 7,0; в) 10,0.

10.9. Почему в железной бочке можно хранить концентрированную и нельзя хранить разбавленную серную кислоту? Почему никель устойчив в щелочных растворах?

10.10. В стальной емкости находится природная вода, содержащая кислород $2 \cdot 10^{-3}$ моль/м^3 и имеющая pH 8,0. Какой тип коррозии металла внутренней поверхности емкости возможен при 298 К? Ответ подтвердите расчетом. Рассчитайте время, которое потребуется для полной коррозии металла толщиной 1 мм, принимая $\delta = 10^{-4}$ м, $D = 10^{-9}$ м^2/с, $\rho = 7{,}9$ г/см^3 и равномерный характер коррозии.

§ 10.4. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

В соответствии с рассмотренными ранее 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 меняются в зависимости от характера коррозии и условий ее протекания. Выбор спосо-

ба определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью. Все методы защиты условно делятся на следующие группы: а) легирование металлов; б) защитные покрытия (металлические, неметаллические); в) электрохимическая защита; г) изменение свойств коррозионной среды; д) рациональное конструирование изделий.

Легирование металлов. Это эффективный (хотя и дорогой) метод повышения коррозионной стойкости металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др.

Широкое применение нашло легирование для защиты от газовой коррозии. Введение некоторых добавок к сталям (титана, меди, хрома и никеля) приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, предохраняющие сплав от дальнейшей коррозии. При этом используют сплавы, обладающие жаростойкостью и жаропрочностью,

Жаростойкость — стойкость по отношению к газовой коррозии при высоких температурах. Жаропрочность — свойства конструкционного материала сохранять высокую механическую прочность при значительном повышении температуры. Жаростойкость обычно обеспечивается легированием металлов и сплавов, например, стали хромом, алюминием и кремнием. Эти элементы при высоких температурах окисляются энергичнее, чем железо, и образуют при этом плотные защитные пленки оксидов, например, SiO_2, Al_2O_3 и Cr_2O_3. Хром и кремний улучшают также жаропрочность сталей. Стали, легированные 4–9% хрома, молибденом или кремнием, применяют, например, в парогенераторо– и турбостроении. Сплав, содержащий 9 –12% хрома, применяют для изготовления лопаток газовых турбин, деталей реактивных двигателей, в производстве двигателей внутреннего сгорания и т. п.

Сплавы Cr–Al–Fe обладают исключительно высокой жаростойкостью. Например, сплав, содержащий 30% Cr, 5 % A1, 0,5% Si, устойчив на воздухе до 1300°С. Эти сплавы используют, в частности, в качестве материала дня изготовления спиралей и деталей нагревательных элементов печей сопротивления. К их недостаткам относятся низкая жаропрочность и склонность к хрупкости при комнатной температуре после продолжительного нагрева на воздухе, вызываемая в известной степени образованием нитридов алюминия. По этой причине положение спиралей в печах должно быть фиксировано, а для беспрепятственного термического расширения и сжатия спирали

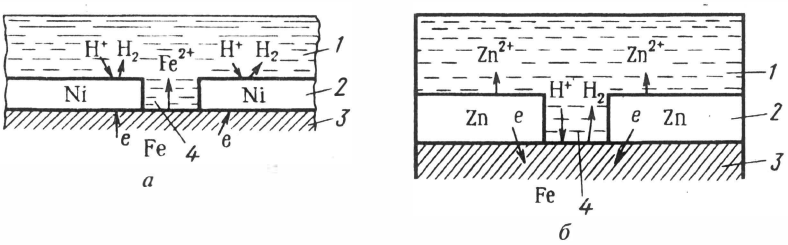
обычно гофрируют. Жаростойкость никеля еще больше повышается при добавлении хрома. Сплав, содержащий 20% Cr и 80% Ni, устойчив на воздухе до 1150°С. Этот сплав — один из лучших жаростойких и жаропрочных сплавов.

Легирование также используется с целью снижения скорости электрохимической коррозии, особенно коррозии с выделением водорода. К коррозионностойким 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, называются защитными покрытиями. Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит также для декоративных целей, его называют защитно-декоративным. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

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 относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве примеров катодных покрытий на стали можно привести Cu, Ni, Ag. При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал в поре служит анодом и растворяется, а материал покрытия — катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород (рис. 10.8, *а*). Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия. Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стали. В этом случае основной металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует (рис. 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 H_2SO_4 — катодное, а в растворе органических кислот — анодное.

Для получения металлических защитных покрытий применяются различные способы: электрохимический (гальванические покрытия) (см. § 9.7), погружение в расплавленный металл, металлизация, термодиффузионный и химический. Из расплава получают покрытие цинка (горячее цинкование) и олова (горячее лужение).



Р и с . 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

М е т а л л и з а ц и я — способ получения металлических защитных покрытий на различных сооружениях (мосты, детали судов, большие баки и др.); при этом способе расплавленный металл с помощью струи сжатого воздуха наносится на защищаемую поверхность. Этим методом можно получать слои почти любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом. К преимуществам этого способа относится возможность нанесения покрытия на собранные конструкции. Иногда для повышения коррозионной стойкости поры покрытия заполняют термопластичными смолами.

При т е р м о д и ф ф у з и о н н о м с п о с о б е 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 $CrCl_2$ над поверхностью стали при 1000°С образуется поверхностный сплав Cr–Fe, содержащий 30% Cr:

$$3CrCl_2 + 2Fe = 2FeCl_3 + 3Cr$$

Подобные поверхностные сплавы железа с кремнием, содержащие до 19% Si, могут быть получены при взаимодействии железа с $SiCl_4$ при 800-900°С.

Термодиффузионный способ широко используется для получения жаростойких покрытий алюминием (алитирование), кремнием (силицирование), хромом (хромирование), титаном (титанирование), 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:

$$Cu^{2+} + 2CH_2O + 4OH^- \rightarrow Cu + 2HCOO^- + H_2 + 2H_2O$$

Неметаллические защитные покрытия. Они 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 применяется 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. § 9.7). Оксидные покрытия на стали можно получить при высокотемпературном окислении на воздухе или погружением в горячие концентрированные растворы щелочей, содержащих персульфаты, нитраты или хлораты металлов. В сухом воздухе оксидные пленки достаточно стойки; во влажной атмосфере, и особенно в воде, защитные свойства их невысоки. Защитные свойства оксидных пленок повышают пропиткой их маслом.

Фосфатные покрытия на стали получают из растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка (например, $ZnHPO_4 + H_3PO_4$). Получающийся по реакциям

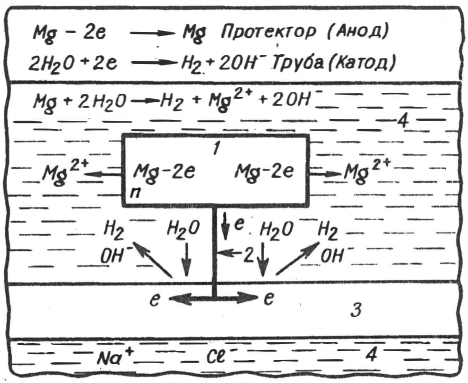
$$M^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow MHPO_4 \text{ и } 3M^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow M_3(PO_4)_2$$

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 царапин. Защитные свойства фосфатной пленки, полученной на металле, значительно повышаются после покрытия ее (или пропитки) лаком, маслом, воском.

Лакокрасочные покрытия наиболее распространены и незаменимы. Лакокрасочное покрытие должно быть сплошным, беспористым, газо- и водонепроницаемым, химически стойким, эластичным, обладать высоким сцеплением с материалом, механической прочностью и твердостью. К некоторым покрытиям предъявляются специальные требования: повышенная стойкость при высоких температурах, стойкость против кислот, щелочей, бензина и т. п. Лакокрасочные покрытия делятся на две большие группы: лаки и краски (эмали). Краски (эмали) представляют собой смесь нерастворимых частиц пигмента (красителя), взвешенных в однородном органическом связующем. Лаки обычно состоят из смеси смолы или высыхающего масла с летучим растворителем. В процессе сушки происходит полимеризация смолы или масла и испарение растворителя. Пигменты обычно 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. Электрохимическая защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала — протектора, а также катодной (катодная защита) или анодной (анодная защита) поляризацией за счет извне приложенного тока. Наиболее применима электрохимическая защита

в коррозионных средах с хорошей ионной электрической проводимостью. Катодная поляризация (защита) используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей. Катодную защиту применяют также к шлюзовым воротам, подводным лодкам, водным резервуарам, буровым платформам, морским трубопроводам и оборудованию химических заводов.



Р и с . 10.9. Схема протекторной защиты стального трубопровода магнием в морской воде:

1 — протектор; *2* — соединительный провод; *3* — трубопровод; *4* – морская вода

Сущность катодной защиты заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод. Вспомогательный электрод (анод) растворяется

$$M - ne \rightarrow M^{n+}$$

а на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

При протекторной защите к изделию подсоединяют металл или сплав, потенциал которого значительно отрицательнее потенциала металла изделия (рис. 10.9). Такие металлы или сплавы называются протекторами. В качестве материала протекторов используют сплавы алюминия, магния и цинка. В коррозионной среде, например в морской воде, металл протектора растворяется:

$$Al - 3e \rightarrow Al^{3+} \text{ или } Mg - 2e \rightarrow Mg^{2+}$$

а на изделии выделяется водород:

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Разработана также защита металла от коррозии наложением анодной поляризации. При анодной защите защищаемый металл при растворении покрывается пассивной пленкой, например:

$$2Cr + 3H_2O - 6e \rightarrow Cr_2O_3 + 6H^+$$

Этот метод применим лишь к металлам и сплавам, способным легко пассивироваться при смещении их потенциала в положительную сторону (Ni, Fe, Cr, Ti, Zr и др.). Анодную защиту применяют, например, для предотвращения коррозии нержавеющих 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. Его 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. повышении pH (подщелачивании). Для защиты от коррозии широко применяют ингибиторы.

Ингибитором называется 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. Они применяются при транспортировке газа и нефти, для защиты от коррозии горюче-смазочными веществами, а также в органических средах, морской воде и т. д. Особенно большое применение находят замедлители в процессах травления металлов для удаления с поверхности окалины или ржавчины.

По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы целесообразно разделить на адсорбционные и пассивационные.

По составу различают ингибиторы органические и неорганические. По условиям, в которых они применяются, их можно разделить на ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы, дающие защитные эффект в условиях атмосферной коррозии. Так как эффективность действия ингибитора сильно зависит от pH сред, то можно разделить ингибиторы также на кислотные, щелочные и нейтральные.

Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов.

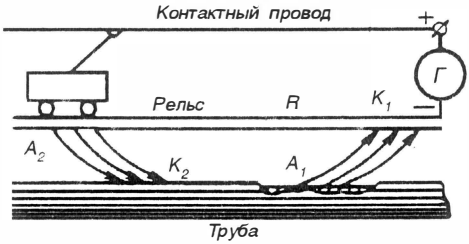
Адсорбционные ингибиторы уменьшают скорость коррозии за счет снижения интенсивности процесса или сокращения площади участков, лимитирующих процесс. К таким ингибиторам относятся органические вещества, содержащие N, P, S, O, Si, например, диэтиламин $(CH_3CH_2)_2NH$, уротропин $N_4(CH_2)_4$, формальдегид CH_2O, пиридин C_6H_5N и его производные.

В последние годы широко применяют летучие парофазные ингибиторы. Их используют для защиты машин, аппаратов и других металлических изделий во время их эксплуатации в воздушной атмосфере, при перевозке и хранении. Летучие ингибиторы вводятся в контейнеры, в упаковочные материалы или помещаются в непосредственной близости от рабочего агрегата. 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 используются обычно амины с небольшой молекулярной массой, в которые вводятся группы NO_3 или CO_3, например бензатриазол, карбонат этаноламина, некоторые органические нитраты.

Пассивационные ингибиторы вызывают образование на поверхности металла защитных пленок и пассивацию металла. К ним относятся неорганические окислители, например $NaNO_2$, $Na_2Cr_2O_7$, 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 должно исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных, с точки зрения коррозии, участков в изделиях или конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов и др.), а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

Защита от коррозии блуждающими токами. Токи, ответвляющиеся от своего основного пути, называются блуждающими. Источниками блуждающих токов могут быть различные системы и устройства, работающие на постоянном токе, например железнодорожные пути электропоездов, трамвайные линии, заземления постоянного тока, установки для электросварки, электролизные ванны, системы катодной защиты и т. д.



Р и с . 10.10. Схема коррозии трубопровода блуждающими токами

Коррозия металлов под влиянием электрического тока от внешнего источника называется электрокоррозией. В качестве примера рассмотрим электрокоррозию подземного трубопровода во влажной почве. Схема возникновения блуждающего тока от трамвайной линии, где стальные рельсы используются для возвращения тока к генераторной станции, показана на рис. 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 ($Г$), поступает на рельсы. В зоне K_1 возникает ответвление части тока из-за высокого омического сопротивления на стыке. Этот участок рельса становится катодом по отношению к близко расположенному участку трубопровода. Ответвившиеся на этом участке (зона K_1) электроны связываются 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 переходят катионы железа. Этот участок трубопровода становится анодом и разрушается.

Далее электрический ток (после прохождения по трубе) возвращается в каком-либо участке рельса, причем катодом (K_2) будет теперь новый участок трубопровода, а анодом (A_2) — новый участок рельса. На участке A_2 рельсы растворяются, а на участке K_2 — восстанавливаются молекулы кислорода или ионы водорода почвы. При этом указанный поток пополняется точно таким же числом электронов, какое он потерял при своем разветвлении. 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 воздействием той части тока, которая возвращается от сварочных электродов к береговой установке через корпус корабля и

воду. В этом случае предпочтительнее устанавливать генератор на борту корабля и питать его переменным током, так как утечка в землю последнего вызывает менее сильную коррозию.

При низких плотностях блуждающего тока коррозия вследствие работы локальных микроэлементов протекает одновременно с коррозией блуждающими токами. При высоких плотностях тока в некоторых средах может начаться выделение кислорода.

Борьба с коррозией блуждающими токами заключается прежде всего в их уменьшении. Для электрифицированных железных дорог, у которых рельсы служат обратными проводами, это достигается поддержанием в хорошем состоянии электрических контактов между рельсами и увеличением сопротивления между рельсами и почвой. Коррозия блуждающими токами прекращается при соединении металлическим проводником с низким сопротивлением эксплуатируемой трубы с рельсами в зонах K_1–A_1 (см. рис. 10.10). Это называется д р е н а ж о м . В случае невозможности защиты с помощью дренажа закапывают параллельно рельсам специальный анод из чугунного лома и с помощью медного проводника присоединяют его к зоне K_1. Блуждающие токи вызывают коррозию только этого специального анода, замена которого не вызывает затруднений. Когда применение специального анода не подавляет полностью коррозию, вызываемую блуждающими токами, пользуются катодной защитой.

Итак, 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.

Вопросы для самоконтроля

10.11. К какому типу покрытий относятся олово на стали и на меди? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии луженых (оловянированных) стали и меди, при нейтральной реакции среды и 298 К? Напишите уравнения катодных и анодных реакций.

10.12. 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.

10.13. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с pH 10 в контакте с воздухом? Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

10.14. 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.

10.15. Напишите уравнения электродных реакций, протекающих при катодной защите стальных труб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАЗДЕЛУ

Общие закономерности

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 относятся изменение парциального давления растворителя, температуры кипения и замерзания растворов, характеризуемые законом Рауля и его следствиями, и осмотическое давление, величина которого определяется 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 введено понятие коэффициента активности.

Растворы, проводящие электрический ток, получили название растворов электролитов. Они условно разделены на две группы: слабые и сильные электролиты. Слабые электролиты диссоциированы частично и подчиняются закону Оствальда. Сильные электролиты диссоциированы полностью, для их характеристики вместо концентрации используют активность. Разработана теория разбавленных электролитов, позволяющая рассчитывать активности ионов, однако теории растворов, охватывающей весь диапазон концентраций, пока не существует.

Важной характеристикой растворов является водородный показатель. Равновесие 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 дисперсных 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 степени 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 прореагировавшего вещества определяется законом Фарадея. Важным параметром электрохимиче-

ских реакций является электродный потенциал, зависящий от природы реакции, температуры, активности ионов и парциального давления газообразных реагентов и продуктов реакции. При прохождении электрического тока через электрод потенциал его изменяется, т.е. возникает поляризация электрода, обусловленная замедленностью той или иной стадии электродной реакции. Величина поляризации определяется природой реакции и электрода, величиной 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 наиболее положительный потенциал, и реакции окисления (на аноде), имеющие наиболее 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 и аккумуляторов.

К окислительно-восстановительным относятся коррозионные процессы, некоторые из них протекают по химическому, другие 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

После изучения данного раздела студентам следует знать:

1. Общие свойства растворов и понятие идеального раствора.
2. Законы Рауля, Вант-Гоффа и Нернста—Шилова, осмотическое давление, коэффициент распределения.
3. Сольватацию и гидратацию 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 (pH).
10. Произведение растворимости.
11. Гидролиз солей.
12. Константу диссоциации комплексных ионов.
13. Ионный обмен.
14. Коллоидные растворы, частицы и мицеллы.
15. Электрофорез, электроосмос.
16. Коагуляцию.
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.Концентрационную и электрохимическую поляризацию.
23.Последовательность электродных процессов.
24.Гальванопокрытия.
25.Анодную обработку металлов.
26.Первичные и топливные элементы.
27.Аккумуляторы.
28.Классификацию коррозионных процессов.
29.Химическую коррозию.
30.Коррозию с выделением водорода.
31.Коррозию с поглощением кислорода.
32.Основные методы защиты от коррозии.
33.Протекторы, ингибиторы коррозии.

Основные навыки

Студенты должны уметь:

1. Рассчитать давление насыщенного пара растворителя над раствором, изменение температур плавления и кипения и осмотическое давление раствора при известной концентрации.

2. Рассчитать молярную и нормальную концентрации, молярную, массовую и объемную доли, моляльность и титр раствора.

3. Написать уравнения процессов гидратации ионов и электролитической диссоциации электролитов.

4. Рассчитать степени 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 оснований, сильных кислот и щелочей.

7. Определить pH раствора с помощью индикаторов и pH-метра.

8. Рассчитать растворимости и произведения растворимости труднорастворимых соединений.

9. Написать уравнение гидролиза той или иной соли. Рассчитать степени 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 уравнение 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 тех или иных водных растворов.

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 не возможен в той или иной среде.

23. Определить какое металлическое покрытие имеет анодный, а какое — катодный характер.

24. Подобрать протектор для защиты того или иного металла.

ИЗБРАННЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

В предыдущих разделах вы познакомились со строением вещества, энергетикой и кинетикой химических реакций, химическим равновесием, обменными и окислительно-восстановительными реакциями. На базе общетеоретических положений в данном разделе будут рассмотрены некоторые вопросы химии, имеющие важное значение для определенных групп специальностей. Наряду с изложением свойств большого числа различных веществ и их областей использования будут рассмотрены и некоторые процессы, такие как ядерно-химические, а также взаимосвязь химии и экологии и химическая идентификация.

Изучение этого раздела позволит лучше понять роль химических процессов и веществ в жизнедеятельности человека, положительные и отрицательные последствия все расширяющегося проникновения химии во все отрасли экономики.

Глава одиннадцатая

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Начинаем раздел с рассмотрения химии металлов, учитывая их очень важное значение для техники. Ограничения по объему учебника не позволяют изложить свойства всех металлов, в основном будут рассматриваться наиболее применяемые элементы, причем главным образом будут обсуждаться общие свойства металлов 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 называются вещества, состоящие из атомов одного и того же 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 первом случае аллотропные модификации отличаются составом простого вещества, например O_2 и O_3. Аллотропия формы (полиморфизм) обусловлена различным расположением частиц в пространстве. Примерами полиморфных форм служат дикислород и озон или серая и желтая сурьма. Аллотропные модификации обозначают греческими буквами α, β, γ и т.д., причем буква α обозначает самую низкотемпературную модификацию. Более высокотемпературная модификация обозначается буквой β и т.д.

Металлы и неметаллы. Все простые вещества можно разделить на металлы и неметаллы, поскольку их свойства существенно различаются (табл. 11.1).

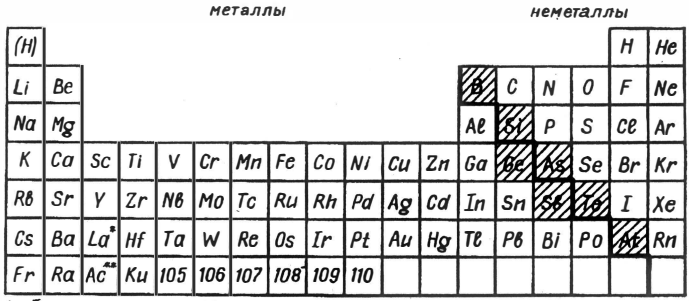
Таблица 11.1. **Некоторые характерные свойства металлов и неметаллов**

Характерные свойства	
металлов	неметаллов
Металлическая связь в кристаллах	Ковалентная связь в большинстве простых веществ
Металлический блеск	Различается окраска
Хорошие теплопроводность и электрическая проводимость	Плохие теплопроводность и электрическая проводимость
Ковкость и пластичность	Как правило, хрупкость твердых тел
Восстановители	Многие из них окислители
Оксиды имеют ионный характер и при растворении в воде образуют основные растворы	Большинство оксидов – ковалентные соединения, при растворении в воде образуют кислотные растворы

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, однако он хрупок, а желтый мышьяк – имеет чисто неметаллические свойства.

Большинство элементов являются металлами. Из рис. 11.1 следует, что имеются *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлы, к неметаллам относятся *p*-элементы и два *s*-элемента.

Химические соединения. Существуют двухэлементные (бинарные), трехэлементные и многоэлементные соединения. Бинарные соединения подразделяются на оксиды, сульфиды, галогениды, нитриды, кар-



Р и с . 11.1. Металлы, неметаллы и полуметаллы в периодической таблице Д.И.Менделеева. Заштрихованы полуметаллы

биды и другие сложные вещества. Различаются соединения постоянного (дальтониды) и переменного (бертоллиды) состава. Для дальтонидов справедливы законы постоянства состава и кратных отношений, например NH_3, H_2O, SO_2. Состав бертоллидов может изменяться в определенных пределах. В принципе, любое твердое вещество, за исключением веществ с молекулярными кристаллическими решетками (H_2, N_2, CO_2 и др.), является бертоллидом. Как было показано в гл. 4, строение реальных кристаллов отличается от строения идеальных кристаллов. В реальных кристаллах могут быть вакантными узлы решетки и соответственно создается дефицит по какому-либо веществу, или некоторые частицы могут размещаться в междуузлиях, что приводит к избытку другого вещества.

Вопросы для самоконтроля

11.1. Какие аллотропные модификации олова вы знаете и какими буквами их следует обозначать?

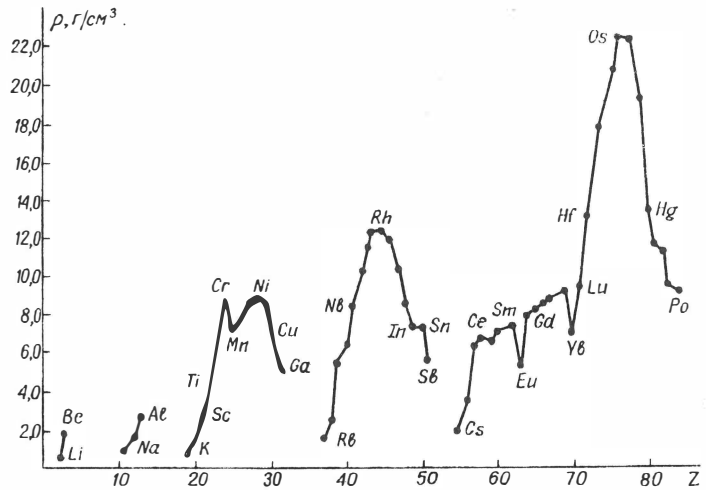
11.2. Напишите уравнения реакций оксидов NO_2 и SrO, на основании которых можно судить о металлических и неметаллических свойствах элементов.

11.3. Приведите примеры соединений постоянного и переменного состава. К какому типу соединений относятся лед и сульфид свинца?

§11.2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Физические свойства металлов. Как было показано в гл. 4, находящиеся в металлической решетке ионы связаны друг с другом нелокализованными подвижными электронами. Разность энергии молекулярных орбиталей в зоне проводимости металла невелика, поэтому

электроны, возбуждаясь, относительно легко переходят из одной орбитали в другую. Этим объясняется высокие электрическая проводимость и теплопроводность металлов. 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 металлов, как и других простых веществ находится в периодической зависимости от порядкового номера элемента (рис. 11.2).

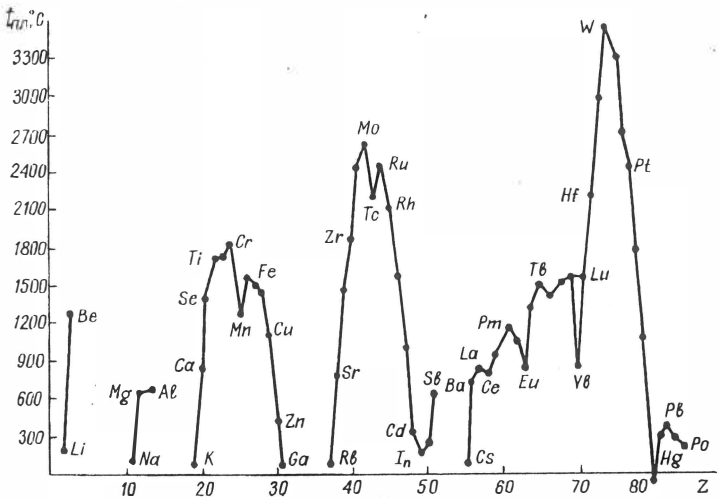


Р и с . 11.2. Периодическое изменение плотности металлов

К легким ($\rho \leq 5$ г/см^3) относятся *s*-металлы и алюминий, скандий и титан, минимальную плотность имеет литий ($\rho = 0{,}53$ г/см^3). к тяжелым относятся в основном *d*-металлы 5–7 периодов. Максимальную плотность имеет осмий ($\rho = 22{,}6$ г/см^3). Температура плавления 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 II группы. К тугоплавким ($t_{пл}$ выше 1500°С) принадлежат, в основном, *d*-металлы IV — VIII групп. Минимальную температуру плавления имеет ртуть ($t_{пл} = -33{,}6$°С), максимальную – вольфрам ($t_{пл} = 3380$°С).

Физико-химические свойства металлов. Вследствие ненасыщенности и ненаправленности металлической связи для кристалличе-

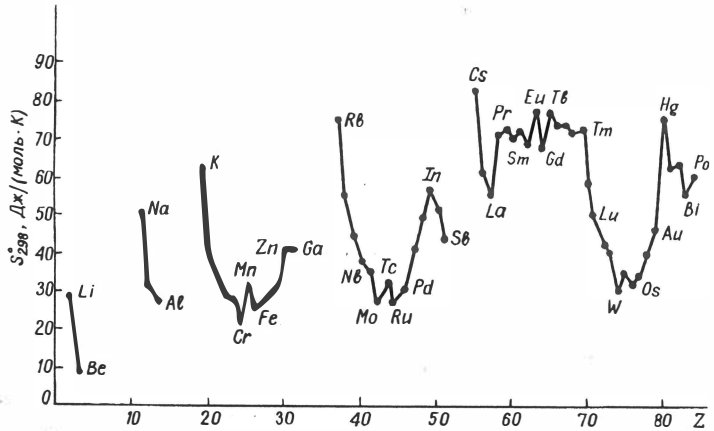
ских решеток металлов характерна высокая плотность упаковки. Большинство металлов кристаллизуется с образованием гексагональных или кубических (гранецентрированных или объемно центрированных) решеток. Так как разница энергий решеток металлов относительно невелика, то большинство металлов полиморфны. Например, железо имеет четыре модификации: $\alpha(t_{пер} = 769^{\circ}C)$, $\beta(t_{пер} = 910^{\circ}C)$, γ $(t_{пер} = 1400^{\circ}C)$ и $\delta(t_{пер} = 1539^{\circ}C)$.



Р и с . 11.3. Периодическое изменение температуры плавления металлов

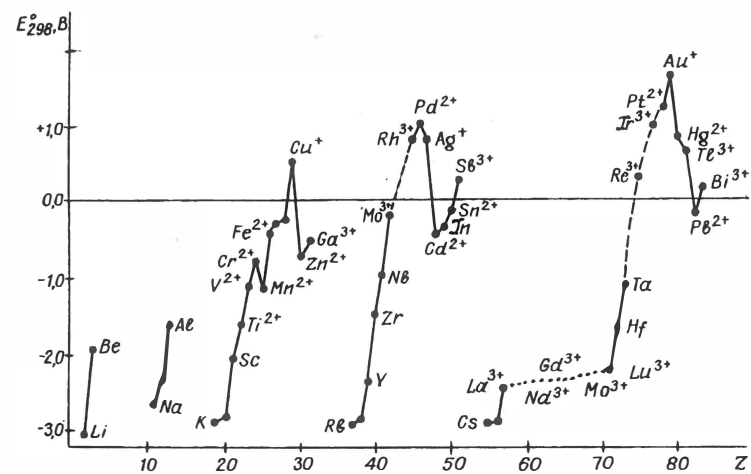
Как известно, о степени неупорядоченности можно судить по энтропии. Энтропия металлов находится в периодической зависимости от порядкового номера элемента (рис. 11.4), причем эта зависимость в значительной степени обратна ходу кривых температура плавления — порядковый номер элемента (см. рис. 11.3). Высокую энтропию имеют калий, цезий, рубидий, *f*–элементы, жидкая ртуть. Минимальная энтропия [ниже 30 Дж/(моль·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. Так как потенциалы зависят не только от природы металлов и раствора, но и от степени окисления его ионов, то сравнение потенциалов необходимо проводить либо при одинаковой, либо при максимальной степени окисления. Однако, пока это невозможно из-за



Р и с . 11.4. Периодические изменения стандартных энтропий металлов при 298 К

отсутствия всех термодинамических данных. Поэтому приведенные на рис. 11.5 стандартные потенциалы 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 III и IV групп. Наиболее положительные электродные потенциалы имеют *d*-металлы I группы и платиновые металлы.

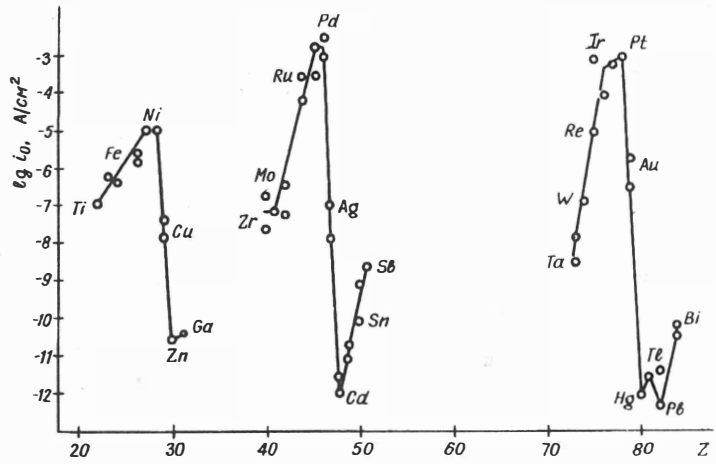


Р и с . 11.5. Периодическое изменение стандартных электродных потенциалов металлов при 298 К

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 $E_{ок/в} > E_{M^{n+}/M}$, где $E_{ок/в}$ и $E_{M^{n+}/M}$ — потенциалы окислителя и металла. Сравнение ряда потенциалов окислителей

F_2/F^-	Cl_2/Cl^-	Br_2/Br^-	O_2/OH^-	$H_2O, H^+/H_2$
+2,87	+1,36	+1,07	+1,23 (pH 0)	0,0 (pH 0)
			+0,80 (pH 7)	-0,42 (pH 7)

с электродными потенциалами металлов (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 кислой среде. В нейтральной среде кислород не может окислять золото, платиновые металлы, ртуть, серебро. Ионы водорода в кислой 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 хлором, бромом, кислородом, ионами водорода и другими окислителями тормозится



Р и с 11.6. Периодическое изменение логарифмов плотностей токов обмена катодного выделения водорода при 298 К в кислых растворах на различных металлах

пассивными пленками на поверхности металлов. Большой склонностью к пассивации обладают бериллий, алюминий, *d*-металлы IV–VIII групп. Многие металлы катализируют различные химические и электрохимические реакции. На рис. 11.6 приведены значения логарифмов плотностей тока обмена (константы скорости реакции) выделения водорода в кислых растворах. Как видно, наблюдается периодическая зависимость константы скорости реакции от порядкового номера элемента, максимальная скорость реакции наблюдается на *d*-металлах VIII группы. Высокую каталитическую активность проявляют эти металлы и в других реакциях.

Пыль и пары некоторых металлов токсичны. Как известно, токсичность характеризуется предельно-допустимыми концентрациями веществ в рабочей зоне, ПДК (мг/м^3). К наиболее токсичным относятся металлы (ПДК – мг/м^3): Be (10^{-3}), Hg (10^{-3}), Pb (10^{-2}), Cd (10^{-2}), Ag (10^{-2}), Ni, Rh, Tl, In (10^{-1}).

Так как металлы и их катионы имеют вакантные молекулярные орбитали, то большинство из них являются комплексообразователями и соответственно 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 VIII, I и II группы. Комплексные соединения, особенно железа, кобальта, меди, марганца, хрома, ванадия, цинка и молибдена, входят в состав биологических систем, включая ферменты, переносчики крови и т.д. Например, в гемоглобин крови входит комплексное соединение железа.

Итак, химические свойства металлов находятся в периодической зависимости от их порядковых номеров.

Вопросы для самоконтроля

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 и какие не могут вытеснять ионы водорода из раствора с pH 0?

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 Zn^{2+} и Pt^{4+}?

§11.3. ПОЛУЧЕНИЕ 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 глубину до 16 км) равна:

Элемент.....	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti
Массовые доли, %.....	8,8	4,65	3,6	2,64	2,5	2,1	0,57
Молярные доли, %.....	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 ($K_3AlSi_3O_8$, $KAl_2(Si_3O_{10})(OH)_2$, $Mg_3Si_4O_{10}H_2$ 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 ($CaAl_6(PO_4)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2$ и др.).

Производство и запасы металлов. Мировое производство металлов приближается к миллиарду тонн в год (табл. 11.2). Анализ табл. 11.2 показывает, что производство металлов не имеет корреляции с 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 оцениваются в 10^{15} т, в то время как разведанные извле-

каемые запасы на 6 порядков меньше (1 – 2 млрд.т). Если темпы роста производства меди сохранятся, то к началу следующего столетия потребление меди составит $5 \cdot 10^8$ т, и ее ресурсы будут исчерпаны в следующем столетии. На грани истощения находятся также разведанные запасы хрома, никеля, цинка, свинца, молибдена, олова, серебра, кадмия, ртути и других металлов. Чтобы сохранить ресурсы металлов, человечество должно предпринять очень серьезные меры, включая:

а) создание принципиально новых технологий переработки сырья (получение металлов, обеспечивающее максимальное извлечение их из сырья и минимальные их потери);

б) разработку принципиально новых машин, аппаратов и установок с максимальной производительностью и минимальной металлоемкостью, замену металла на полимеры, керамику и композиционные материалы;

в) вторичное использование металла машин, отслуживших свой срок;

г) получение металла из океана, в том числе из донных отложений, в которых содержание никеля, меди и кобальта составляет около 30 млрд.т.

Таблица 11.2. **Мировое производство и распространенность металлов**

Металлы	Производство, т/год	Распространенность металлов в земной коре, масс. доли (%)
Fe	$7 \cdot 10^8$	5,1
Cr, Al, Cu, Mn	$\sim 10^7$	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$; 8,8; $4{,}7 \cdot 10^{-3}$; 0,1
Ni, Zn, Pb	$10^6 – 10^7$	$8{,}0 \cdot 10^{-3}$; $8{,}3 \cdot 10^{-3}$; $1{,}6 \cdot 10^{-3}$
Mo, Mg, Sn, Na	$10^5 – 10^6$	$1 \cdot 10^{-4}$; 2,1; $8 \cdot 10^{-3}$; 2,64
W, Co, U, Ti, Sb	$10^4 – 10^5$	$1 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $2.5 \cdot 10^{-4}$; 0,57; $5 \cdot 10^{-5}$
V, Nb, Ag, Cd		$1.5 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $7 \cdot 10^{-6}$; $8 \cdot 10^{-6}$
Au, Bi, Hg, Zr	$10^3 – 10^4$	$5 \cdot 10^{-8}$; $2 \cdot 10^{-5}$; $4{,}5 \cdot 10^{-6}$; $2 \cdot 10^{-2}$

Основные способы получения металлов. Металлы получают из руд, т.е. 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 руда обрабатывается 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. Так как большинство металлов в природе находится в окисленном состоянии, то извлечение их основано на восстановлении из тех или иных соединений в растворах (при невысокой температуре) или расплавах (при повышенных температурах) .

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:

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

Многие металлы производят взаимодействием соединений металлов с другими металлами, например:

$$BeF_2 + Mg = Be + MgF_2$$

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 осаждаются 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% (масс. доли) 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^{-1} до 10^{-10} %) различают 10 классов чистоты веществ. Если те или иные примеси особенно нежелательны для данной области применения ма-

териала, то оговаривают допустимое содержание этих примесей. Например, атомная доля бора, гафния и кадмия в материалах атомной энергетики не должна превышать $10^{-4} - 10^{-6}$ %. Следует отметить, что 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 удается достичь высокой степени чистоты металла. Более высокую степень очистки дают транспортные химические реакции, в которых металл с реагентом образует газообразные продукты, передаваемые в другую зону, где они разлагаются на чистый металл и исходный реагент, например

$$M(к) + xI_2\,(г) \xrightarrow{T_1} MI_{2x}\,(г) \xrightarrow{T_2} M(к) + x\,I_2(г),\ T_2 > T_1.$$

Физико-химические методы включают в себя электрохимические, дистилляционные, кристаллизационные и др.

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 разной температурой испарения основного металла и примеси.

Кристаллизационные методы основаны на различном содержании примесей в твердом и расплавленном металлах. Они включают зонную плавку, кристаллизационное вытягивание из расплава и др. Особенно широко применяют зонную плавку, заключающуюся в том, что вдоль слитка (стержня) медленно перемещается зона нагрева и соответственно зона 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 металла.

11.9. Если реагенты и продукты реакции

$$Ti(к) + 2I_2(г) \rightleftarrows TiI_4(г)$$

находятся в стандартном состоянии, то при какой температуре установится равновесие этой реакции? $\Delta_f H^0_{TiI_4(г)}$ =-287,0 кДж/моль, $S^0_{TiI_4(г).\ 298}$ =432,96 Дж/(моль · К), $S^0_{I_2(г).\ 298}$ =260,6 Дж/(моль · К), $S^0_{Ti(к).\ 298}$ =30,7 Дж/(моль · К).

11.10. Можете ли объяснить причину нахождения некоторых металлов в природе в свободном состоянии?

11.11. Можете ли предложить способы значительного сокращения расхода металлов, кроме перечисленных в данном разделе?

11.12. Напишите реакцию получения молибдена восстановлением его оксидов и хлоридов водородом.

11.13. Напишите реакцию восстановления Cr_2O_3 алюминием и $TiCl_4$ магнием.

11.14. Если в руде массовая доля халькопирита ($CuFeS_2$) составляет 20 %, то сколько теоретически можно получить меди и железа из тонны руды?

11.15. Какие примеси перейдут в раствор, а какие в анодный шлам при электрохимическом рафинировании меди, содержащей марганец, цинк и золото?

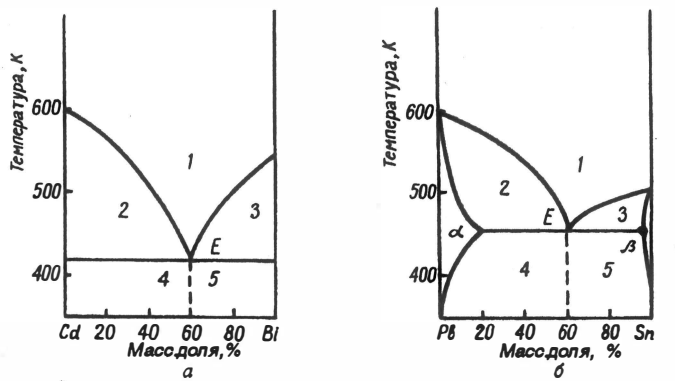
§11.4. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ И КОМПОЗИТЫ

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 у меди и в шесть раз по сравнению с цинком. Железо хорошо растворимо, а его сплав с хромом и никелем (нержавеюща 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. Однако, в большинстве случаев растворимость других элементов в металлах невелика, а иногда и пренебрежимо мала. Имеется несколько систем с полной взаимной растворимостью (непрерывные твердые растворы). Примерами таких твердых раство-

ров 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 образуют компоненты 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. Прочность и твердость твердых растворов обычно выше, а электрическая проводимость и теплопроводность ниже, чем у каждого из компонентов в отдельности.



Р и с 11.7. Диаграммы плавкости сплавов кадмий — висмут (а) и свинец — олово (б):
1 — жидкий раствор (расплав); *2* и *3* — смеси жидкого раствора и кристаллов компонентов; *4* и *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

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, называется эвтектикой. Эвтектический сплав состоит из очень мелких кристаллов индивидуальных компонентов. Эвтектическую смесь обычно образуют метал-

лы, близкие по природе, но существенно отличающиеся по типу кристаллической решетки, например, свинец с оловом, 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 и однородностью кристаллов и имеют высокие твердость и механическую прочность. Поэтому сплавы свинца с оловом и сурьмой применяются в качестве типографских шрифтов и решеток аккумуляторов. Вследствие легкоплавкости сплавы свинца с оловом также применяются для припоев и подшипников.

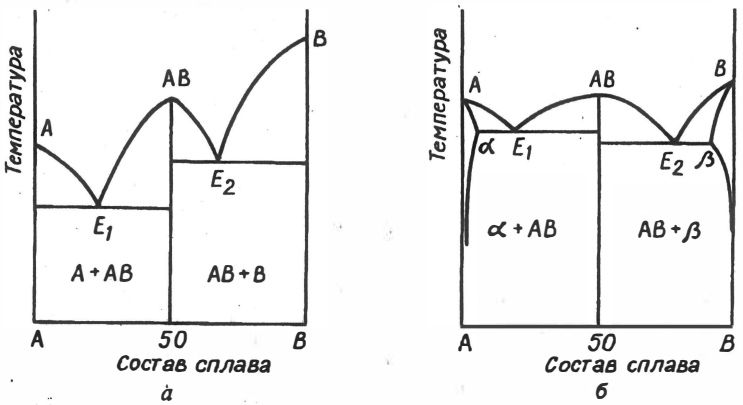


Рис. 11.8. Диаграммы плавкости систем с образованием интерметаллидов постоянного (*а*) и переменного (*б*) составов с взаимной растворимостью (*б*) и без взаимной растворимости (*а*) компонентов

Для большинства эвтектических сплавов наблюдается ограниченная растворимость компонентов. Например, растворимость олова в свинце и свинца в олове составляет соответственно атомных долей 19,5 и 2,5 % (рис. 11.7, *б*).

При сильном взаимодействии между металлами образуются химические соединения, называемые интерметаллидами. Диаграмма плавкости таких систем имеет максимум (рис. 11.8). Химические соединения могут иметь постоянный (дальтониды, рис. 11.8, *а*) или переменный состав (бертоллиды; рис. 11.8, *б*). Наряду с интерметаллидами в системе возникают эвтектики (E_1 и E_2, рис. 11.8). Кроме того, возможна взаимная растворимость компонентов (фазы α и β, рис. 11.8). Возможны и более сложные диаграммы плавкости.

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_xAl_y), 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.

Итак, металлические сплавы существуют в виде твердых растворов, механических смесей, интерметаллидов и их сочетаний.

Композиционные материалы. Керметы. Композиционные материалы (композиты) получают объемным 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 (оксиды алюминия, кварц, алюмосиликаты и др.). Композиты, матрицей которых служит керамика, а добавками — металлы, называются 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 этим элементам металлов основы. Наиболее распространены сочетания оксидов 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.

Композиты получают различными методами: порошковой металлургии, пропитки расплавленным металлом, химического и электрохимического осаждения металлов на основу. Метод порошковой металлургии включает операции смешения компонентов, их формирования 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 у неармированного железа. В пять раз возрастает усталостная прочность меди при ее армировании волокнами вольфрама. Композиты широко используются 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-добавки от коррозии и воздействия агрессивных сред, поэтому многие керметы устойчивы в морской воде, растворах солей, щелочей и даже кислот.

Итак, металлические композиты представляют собой гетерогенное сочетание металлов и сплавов с другими металлами и керамическими фазами. Свойства композитов существенно отличаются от свойств входящих в них компонентов.

Вопросы и задачи для самоконтроля

11.16. В каком случае больше разница между свойствами металла и сплава: а) твердого раствора; б) интерметаллида?

11.17. Уменьшится или увеличится температура плавления вещества при образовании сплава: а) эвтектики; б) интерметаллида?

11.18. Рассчитайте молярную долю кадмия (%) в эвтектике кадмий–висмут (см. рис. 11.7, *а*).

11.19. Могут ли оксиды: а) Fe_2O_3; б) Al_2O_3 быть основами матриц керметов с армирующей добавкой хрома, если стандартная энергия Гиббса образования оксидов $\Delta_f G^0_{298}$ (кДж/моль) – 1576 (Al_2O_3), – 1058 (Cr_2O_3) и – 740 (Fe_2O_3)?

11.20. 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. ХИМИЯ *S*-МЕТАЛЛОВ

Общие свойства *S*-металлов. Атомы *s*-металлов имеют на внешнем электронном уровне соответственно 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 невысокие значения температур плавления (см. рис.11.3), твердости и прочности. Плотность этих металлов невелика и лежит в пределах 0,58 ÷ 3,76 г/см^3. Все *s*-металлы — сильные восстановители. Значения их стандартных электродных потенциалов ниже – 2,0 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:

$$MH + H_2O = MOH + H_2$$

$$MH_2 + 2H_2O = M(OH)_2 + 2H_2$$

Реакция гидролиза гидридов используется для получения водорода в автономных устройствах. Гидриды металлов также используются для получения некоторых металлов. Все *s*-металлы, кроме бериллия и магния, бурно реагируют с водой (опасно) с выделением водорода

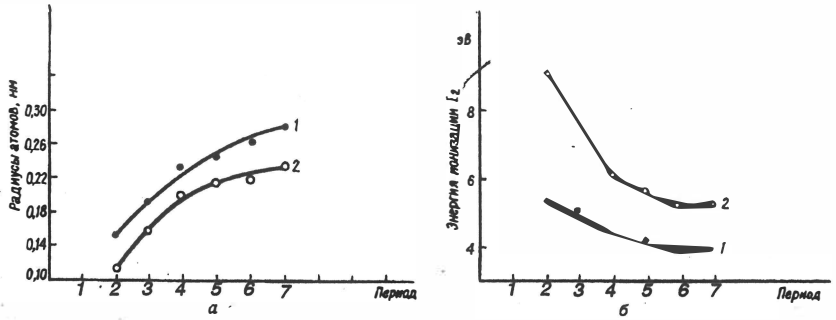
$$M + H_2O = MOH + {}^1/_2H_2$$

$$M + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2$$

Реакционная способность *s*-металлов с водой возрастает с увеличением атомного номера в группе.

Вследствие своей активности щелочные и щелочно-земельные металлы не могут находится в атмосфере, поэтому хранятся в запаянном состоянии в керосине или под слоем вазелина или парафина. Все *s*-металлы образуют оксиды, при растворении которых образуются щелочи. Оксид магния мало растворим в воде, его гидроксид $Mg(OH)_2$ — имеет основный характер. Оксид бериллия амфотерен.

При взаимодействии с галогенами образуются хорошо растворимые в воде галогениды. Также хорошо растворимы в воде нитраты этих металлов. Растворимость сульфатов и карбонатов элементов II группы значительно меньше, чем у элементов I группы.



Р и с . 11.9. Металлические радиусы (*а*) и первые энергии ионизации (*б*) *s*-металлов первой (*1*) и второй (*2*) групп периодической системы

Щелочные металлы. Натрий Na , калий K, 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, а франций Fr — к искусственно полученным элементам.

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, а 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 (**о п а с н о**), восстанавливая их до низшей степени окисления, например:

$$8Na + 4H_2SO_4 = Na_2S + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$$

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 ХИТ с литиевым анодом, неводными растворами электролитов и различными окислителями (MnO_2, FeS_2, CuO, SO_2, $SOCl_2$ и др.). Так как литий имеет отрицательный потенциал и малую молекулярную массу, то удельная энергия этих ХИТ особенно при отрицательных температурах ($t < 0°C$), в 4 – 10 раз выше удельной энергии традиционных ХИТ.

Металлический литий применяется также в термоядерных реакторах для получения трития

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + ^{1}_{0}n = ^{3}_{1}\mathrm{H} + ^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Легирующая добавка лития к алюминиевым сплавам улучшает их прочность и коррозионную стойкость, а к меди – электрическую проводимость. Натрий используется 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 используются в качестве пищевых добавок. В странах Западной Европы на этикетках пищевых продуктов указывают Е–числа, соответствующие определенным добавкам. Так добавки от Е 200 до Е 290 – это консерванты, например, Na_2SO_3 (Е 221), $NaNO_2$ (Е 250), $NaNO_3$ (Е 251), от Е 300 до Е 321 – антиоксиданты, например аскорбат натрия (Е 301), от Е 322 и выше – эмульгаторы, стабилизаторы и т.д., например дигидроцитрат натрия (Е 332), дигидрофосфат (V) натрия (Е 339). Ионы K^+ и Na^+ играют важную роль в живой природе.

Бериллий и магний. Магний Mg относится к наиболее распространенным на Земле элементам (масс.доля 2,1 %). Бериллий Be относительно малораспространен [$6 \cdot 10^{-4}$](масс. %), он характеризуется высокими температурой плавления (1278°C), твердостью и прочностью. Магний мягче и пластичнее бериллия, относительно легкоплавок ($t_{пл}$ = 650°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, а магний реагирует с водой. Галогены реагируют с Be и Mg и при обычных температурах. В растворах кислот оба металла растворяются с выделением водорода, бериллий растворяется также в щелочах. Окислительные концентри-

рованные кислоты пассивируют бериллий. Бериллий и магний образуют интерметаллиды со многими металлами. Бериллий применяется 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 Cu–Be, содержащий 2,5% Be (масс.)], из которой готовят пружины и другие упругие элементы приборов и устройств.

Магний, в основном, применяется в виде сплавов с другими металлами, сплавы электрон (с алюминием и цинком), магналий (с алюминием), МА 8 (с марганцем и церием) используются в авиационной технике и других отраслях. Магний и его сплавы применяют как протекторы для защиты от коррозии.

Гидроксиды бериллия и магния слабо, а большинство их солей хорошо растворимы в воде. Соли бериллия гидролизуются уже при комнатной, а соли магния — при повышенной температурах. Бериллий и его соединения — очень токсичны.

Из соединений магния наибольшее применения нашел MgO (наполнитель резины, в производстве огнеупоров и строительных материалов) и $MgCl_2$ (в производстве магнезиального цемента). Магний и кальций являются жизненно необходимыми элементами организмов человека и животных.

Вопросы и задачи для самоконтроля

11.21. Какие из металлов являются более сильными восстановителями: Li или Be, Na или Mg?

11.22. Напишите реакции взаимодействия калия и кальция с водой и кислородом.

11.23. Напишите реакции взаимодействия натрия с H_2O, H_2SO_4 и HNO_3. Опасны ли эти реакции и почему?

11.24. В технике нашел применение новый ХИТ: CuO | неводный раствор | Li. Токообразующая реакция в ХИТ

$$CuO + 2Li = Cu + Li_2O$$

Определите стандартные энергию Гиббса реакции и ЭДС элемента (см. приложение 2).

11.25. Напишите реакцию получения магния из его хлорида с помощью натрия.

11.26. Приведите электронную структуру иона бериллия. Какое координационное число и структуру будет иметь комплекс бериллия и гидроксид-ионов? Напишите уравнение образования комплексного соединения при взаимодействии $BeCl_2$ и NaOH.

§11.6. ХИМИЯ НЕКОТОРЫХ *p*-МЕТАЛЛОВ

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 от-

носят полуметаллы (см. §11.1), такие как сурьма и астат. В данном параграфе будут рассмотрены алюминий, олово и свинец, как наиболее технически важные *p*-металлы.

Алюминий. По распространению в земной коре (масс. доля 8,8%) алюминий уступает место лишь кислороду и кремнию.

Получают его электролизом расплавленной смеси глинозема Al_2O_3 и криолита Na_3AlF_6 (масс. доля 92–94%). Мировое производство составляет около 10^7 т в год. Алюминий – серебристо-белый металл ($t_{пл}$ = 660°C, $t_{кип}$ = 2500°C). Он имеет высокие электрическую проводимость и теплопроводность.

Алюминий относится к числу химически активных металлов, он сильный восстановитель ($E^0_{Al^{3+}/Al}$ = - 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 пассивная пленка AlF_3. В большинстве соединений имеет степень окисления + 3. Координационное число алюминия в соединениях обычно равно 4 или 6 (тетраэдрическое и октаэдрическое расположение лигандов).

Алюминий – амфотерный металл, способный растворяться в кислотах и щелочах:

$$2Al + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2$$
$$2Al + 2OH^- + 6H_2O = 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2$$

При взаимодействии с кислородом воздуха алюминий покрывается тонкой пленкой Al_2O_3, защищающей его 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, заключающегося в анодной обработке его в растворах серной, хромовой, борной или щавелевой кислот (см. гл. 9).

Вследствие сочетания 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 (масс.доли: Al – 94%, Cu –4%, Mg ,Fe, Si и Mn по 0.5%) и силумин (масс.доли: Al – 85-90% , Si – 10-14%, Na – 0,1%) применя-

ются 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 практически важных соединений металла 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:

$$Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2O$$

После термообработки при 1000°С Al_2O_3 становится химически инертным. В природе встречается минерал корунд (α-Al_2O_3), обладающий высокой твердостью и используемый как абразивный материал. Природные или синтезированные Al_2O_3 с примесями Cr (III) (рубин) или Fe (III) и Ti (IV) (сапфир) являются драгоценными камнями, а также используются как опоры в часовых механизмах и материалы в квантовых генераторах. Прокаливанием природного минерала боксита ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) получают модификацию Al_2O_3, называемую алундом, который применяется как абразивный и огнеупорный материал. Соли алюминия подвергаются гидролизу:

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$

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. Так, в России разработан метод комплексной переработки нефелина $(Na,K)_2[Al_2Si_2O_8]$, позволивший наряду с алюминием получать галлий, соду и цемент (см.гл.15). Большое внимание уделяется цеолитам, состав которых выражается формулой $M_xЭ_yO_{2y} \cdot nH_2O$, где М—Na, Ca (иногда K, Sr, Ba), Э—Al, 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 называются молекулярными ситами, так как обладают порами с определенными размерами, поэтому могут поглощать небольшие молеку-

лы, например H_2, O_2, N_2, но не сорбируют крупные молекулы, например, молекулы углеводородов. Молекулярные сита используются 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 (масс.доля $8 \cdot 10^{-2}$ % и $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ %). Основные природные их минералы — касситерит SnO_2 и галенит PbS. Металлы получают восстановлением их 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 ($t_{пл}$ Sn 232°C, $t_{пл}$ Pb — 327°C), мягкие металлы серебристо-белого (олова) и голубоватого (свинец) цвета. Олово существует в виде двух модификаций — β (белое) и α (серое) ($t_{пер}$= 13,2°C), существенно отличающихся плотностью (7,3 г/см^3 и 5,75 г/см^3). Поэтому при переходе из β- в α- модификацию олово превращается в серый порошок (оловянная чума). Переход белого олова в серый 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 концентрированной соляной и серной кислотах, особенно при нагревании, оба металла растворяются

$$M + 2HCl = MCl_2 + H_2$$

$$Sn + H_2SO_4 = SnSO_4 + H_2$$

$$Pb + 2H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2 + H_2$$

Азотная кислота растворяет оба металла, причем с увеличением ее концентрации скорость растворения олова растет, а свинца — уменьшается (снижение растворимости $Pb(NO_3)_2$).

Олово и свинец — амфотерные металлы, поэтому растворяются не только в кислотах, но и в щелочах

$$M + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[M(OH)_4] + H_2$$

Свинец и его растворимые соединения очень ядовиты. Олово и свинец с древних времен известны человечеству и в настоящее время широко применяются 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 используется 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 его с оловом и другими металлами применяются в подшипниках, для припоев и типографского набора.

Среди соединений свинца наибольшее практическое значение имеют его оксиды PbO и PbO_2. Первый из них входит в состав оптических стекол и хрусталя. В лакокрасочной промышленности используется смешанный оксид Pb_3O_4, сурик (ярко-красный), $PbCrO_4$ (оранжево-красный) и $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (белила) .

Вопросы для самоконтроля

11.27. Алюминий применяется для получения некоторых металлов путем восстановления их оксидов (алюмотермия), например по реакции

$$WO_3 + 2Al = W + Al_2O_3$$

Определите, могут ли самопроизвольно протекать реакции восстановления оксидов Cr_2O_3 и MgO с алюминием при 298 К и 1000 К.

11.28. Определите координационное число алюминия в молекуле Al_2Cl_6 и в молекуле криолита. Напишите электронную структуру иона Al^{3+} и покажите вакантные орбитали, которые участвуют в образовании донорно-акцепторной связи в указанных соединениях.

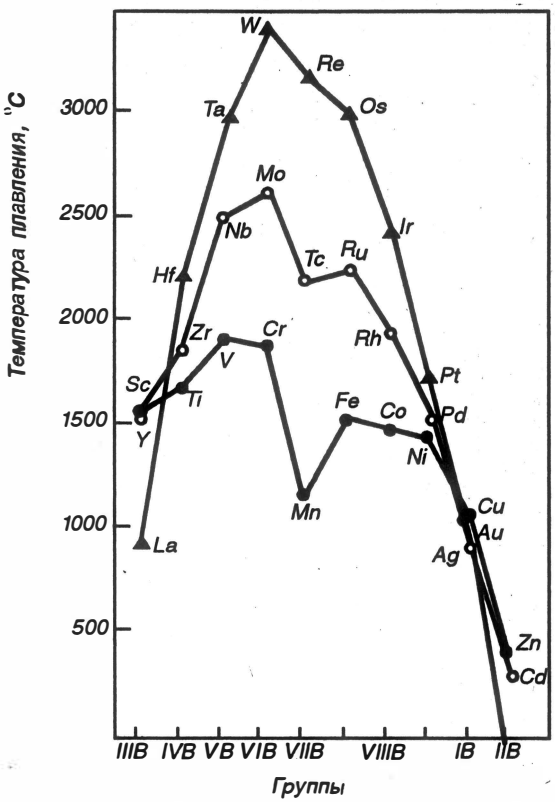
11.29. В азотной кислоте олово окисляется до Sn (IV), причем в разбавленной кислоте образуется нитрат олова, а азот изменяет степень окисления до +2, а в концентрированной кислоте образуется оловянная кислота H_2SnO_3, а азот изменяет степень окисления до +4. Напишите уравнения реакции растворения олова.

11.30. Напишите электронную формулу 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 одного до десяти электронов [$(n\text{-}1)d^{1-10}ns^2$]. Исключение составляют

атомы первой группы [$(n\text{-}1)d^{10}ns^1$], некоторые атомы VI группы (Cr—$3d^54s^1$, Mo—$4d^55s^1$) и VIII группы (Ru—$4d^75s^1$, Rh—$4d^85s^1$, Pt—$5d^96s^1$), у которых на внешнем уровне имеется лишь по одному *s*-электрону (происходит "провал" одного *s*-электрона на *d*-подуровень). У палладия внешний *s*-подуровень 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.



Р и с . 11.10. Изменение температуры плавления *d*-элементов по группам

Разность между энергиями *ns*-, *np*- и $(n\text{-}1)$ *d*-электронами невелика, поэтому при образовании простых веществ (металлов) вместо *ns*- и *np*- и частично $(n\text{-}1)$ *d*-уровней возникают зоны проводимости, в которых размещаются нелокализованные (обобществленные) электроны. Образование зон проводимости, неполностью заполненных нелокализованными электронами, и обусловливает металлическое состояние этих веществ. Число нелокализованных электронов в зоне проводимости у различных *d*-элементов колеблется в небольших пределах (от 1,5 до 2,5 на атом), поэтому *d*-металлы кристаллизуются, как правило, в кубической или гексагональной решетках. Наличие обобществленных электронов обусловливает металлические свойства *d*-элементов: электрическую проводимость, теплопроводность, металлический блеск и ковкость.

К важной особенности *d*-элементов относится образование ковалентной связи между соседними атомами за счет *d*-электронов, что существенно влияет на свойства этих металлов. Так как число *d*-электронов изменяется по периоду, то соответственно изменяются физические и химические свойства металлов. С увеличением порядкового номера элемента в одной и той же группе периодической системы изменяется электронная структура металлов в силу нескольких причин: появления вакантных подуровней (сначала *f*, а затем и *g*) , проникновения *s*-электронов под экран *d*-, а затем *d*- и *f*-электронов, *f*-сжатия 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. Максимальную температуру плавления имеют элементы V — VI групп, обладающие по 3–4 неспаренным *d*-электронам (рис. 11.10). Эти же элементы — характеризуются максимальной энтальпией 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

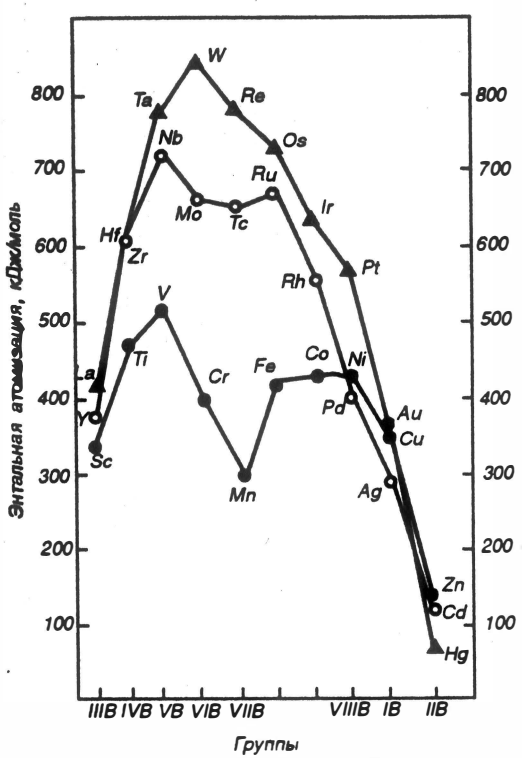
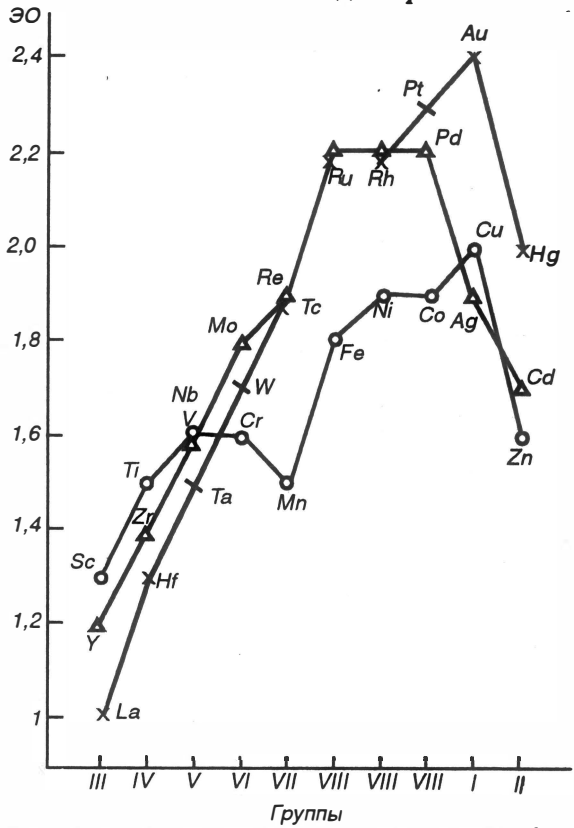


Рис. 11.11. Изменение энтальпии ионизации *d*-элементов по группам

структуры этих металлов (завершением заполнения атомных орбиталей *d*-подуровня по одному электрону). Металлы, имеющие на внешнем *s*-подуровне один электрон, как правило имеют более высокую электрическую проводимость (Cr, Mo и особенно Cu, Ag, Au). Элементы III группы, имеющие всего один *d*-электрон, по своим свойствам близки к соседним щелочно-земельным металлам, а *d*-элементы II группы с полностью заполненным *d*-подуровнем близки по свойствам к своим соседним *p*-элементам (подгруппы галлия).



Р и с . 11.12. Изменение электроотрицательности *d*-элементов по группам

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 у металлов VIII-I групп. Наиболее сильными восстановителями являются элементы III группы, а также цинк и кадмий (II группа). Соответственно для всех *d*-элементов, кроме платиновых металлов и металлов I группы, термодинамически вероятна коррозия с выделением водорода в растворах кислот. Однако у большинства *d*-элементов образуются защитные оксидные пленки, вызывающие их пассивацию и предохраняющие от коррозии. Наиболее склонны к пассивации металлы IV — VI групп. Элементы III и II 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. Так как на внешнем слое у большинства *d*-элементов находятся два *s*-электрона, то они проявляют степень окисления +2. Высшая степень окисления у элементов, не содержащих на орбиталях пар *d*-электронов (III - VII группы), соответствует номеру группы. Для элементов VIII группы, у которых *d*-орбитали имеют электронные пары, высшие степени окисления не характерны. Исключение составляют рутений и осмий, проявляющие высшие степени окисления +8. В связи с переменными степенями 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 (N, B, C, H, S, Si) 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 с низшей степенью окисления металлов — восстановители. В соединениях высшей степени окисления металлов химические связи относятся к полярно-ковалентным. Например, в молекуле $TiCl_4$ хлор образует ковалентные связи с четырьмя гибридизованными (d^2sp)-орбиталями титана. При обычных условиях $TiCl_4$ — 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:

Усиление основных свойств ←

MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$	H_2MnO_4	$HMnO_4$

→ Усиление кислотных свойств

Оксид марганца MnO является основным, гидроксид $Mn(OH)_4$ – амфотерным соединением, а $HMnO_4$ — очень сильная кислота.

Так как атомы *d*-элементов и их ионы имеют большое число вакантных орбиталей внешнего (*p*- и *s*-орбитали) и предвнешнего слоев (*d*- и у многих *f*-орбиталей) и относительно небольшой радиус (см. рис. 1.7), то для них характерна склонность к комплексообразованию. Они могут образовывать комплексы нейтрального, например $Mn(CO)_5$, катионного, например $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, и анионного, например

$[Fe(CN)_6]^{3-}$, характера. Прочность комплексов с одинаковыми лигандами возрастает с увеличением заряда иона металла и уменьшением его радиуса, в одном и том же периоде при перемещении вправо от VI до I группы.

Так как *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), то большинство ионов и их соединений окрашены в тот или иной цвет. Окраска зависит от разности энергии основного и возбужденного состояний и соответственно длин волн поглощаемого света. В свою очередь, разность энергий определяется электронным строением ионов *d*-элементов, характером лигандов (см. гл. 3) и структурой комплексов (табл. 11.3).

Таблица 11.3. **Окраска ионов некоторых *d*-элементов**

Ион	Окраска	Ион	Окраска
Ti^{3+} (водн.)	Пурпурная	Co^{2+} (водн.)	Розовая
Cr^{3+} (водн.)	Фиолетовая	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	Оранжевая
CrO_4^{2-} (водн.)	Желтая	$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	Пурпурная
$Cr_2O_7^{2-}$ (водн.)	Оранжевая	$[CoCl_4]^{2-}$	Голубая
Mn^{2+} (водн.)	Розовая	Ni^{2+} (водн.)	Зеленая
MnO_4^- (водн.)	Пурпурная	$[CuCl_4]^{2-}$	Желтая
Fe^{2+} (водн.)	Светло-зеленая	Cu^{2+} (водн.)	Голубая

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 VIII и I групп являются катализаторами различных реакций (см. § 7.5).

Вопросы для самоконтроля

11.31. Объясните, почему титан, имеющий более отрицательный потенциал, чем потенциал цинка (см. рис. 11.5), в серной кислоте не растворим, в то время как цинк легко растворяется.

11.32. Приведите объяснения большой склонности *d*-элементов к образованию комплексных ионов. Приведите примеры комплексных катионов и анионов, определите координационные числа и заряды комплексообразователей.

11.33. Объясните, почему *d*-элементы характеризуются переменными степенями окисления.

11.34. Укажите, почему окрашены большинство растворов солей *d*-элементов.

§11.8. ХИМИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ IV – VIII ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Переходные металлы IV — VII групп. Сокращенные электронные конфигурации атомов: $(n\text{-}1)\,d^2ns^2$ уTi, Zr и Hf, $(n\text{-}1)\,d^3ns^2$ у V, Nb и Ta, $(n\text{-}1)d^5ns^1$ у Cr и Mo, $5d^46s^2$ у W и $(n\text{-}1)\,d^5ns^2$ у Mn, Tc и Re. Все *d*-металлы IV – VII групп имеют неспаренные электроны и свободные атомные орбитали на *d*-подуровнях предвнешнего слоя. Соответственно из-за образования ковалентных связей между атомами элементов они характеризуются высокими температурами плавления (см. рис. 11.3) и кипения, 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. 11.4). Физические свойства *d*–элементов зависят от их чистоты. Чистые металлы ковкие и пластичные, примеси, как правило, придают им хрупкость и повышают твердость.

Первые энергии ионизации I_1 у элементов четвертого и пятого периодов относительно мало отличаются. Элементы шестого периода имеют более высокое значение I_1 (табл. 11.4). Наблюдается уменьшение металлического радиуса с увеличением атомного номера элемента по периоду (с одним исключением у марганца) и с уменьшением атомного номера по группам (табл. 11.4). 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 отрицательными, чем стандартный потенциал водородного электрода, электродными потенциалами (см. рис. 11.5) (исключение составляют рений и технеций). С увеличением атомного номера потенциалы металлов, за исключением Mn, возрастают по периоду.

Поэтому термодинамически возможна коррозия этих металлов с выделением водорода в кислой среде и с поглощением кислорода. Однако вследствие способности к пассивации *d*-металлы IV – VII 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 HNO_3 и горячей H_2SO_4, а вольфрам в горячей смеси фтороводородной (плавиковой) и азотной кислот:

$$W + 2HNO_3 + 8HF = H_2[WF_8] + 2NO + 4\,H_2O$$

Таблица 11.4. **Некоторые сведения о *d*-элементах IV – VII 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, *В
Титан	Ti	4,51	657	0,146	–1,63((+2)
Ванадий	V	6,11	649	0,131	–1,12 (+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.

Титан можно растворить в концентрированных соляной, серной и азотной кислотах, а цирконий и гафний — лишь в царской водке и горячей HF:

$$Zr + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[ZrCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

$$Hf + 6HF = H_2[HfF_6] + 2H_2$$

Ванадий растворим в концентрированной серной кислоте, а ниобий и тантал — в плавиковой кислоте в смеси с окислителями:

$$3Nb + 5HNO_3 + 21HF = 3H_2[NbF_7] + 5NO + 10H_2O$$

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 первые два, а для других элементов — вторые два числа.

Марганец и его соединения токсичны (ПДК 0,3 ÷ 0,03 мг/м^3). Ядовиты также соединения хрома, особенно CrO_3.

К числу распространенных элементов относятся хром и марганец, а мало распространенных — вольфрам, молибден, тантал, гафний и особенно рений. Марганец, ванадий и хром в микроколичествах входят в состав растений и животных.

Большинство *d*-металлов IV-VII групп получают методами металлотермии (с помощью магния, натрия, кальция, алюминия), восстановлением оксидов водородом или кремнием. Тантал также выделяют электролизом расплавов, марганец – электролизом из водных растворов.

Многие *d*-элементы IV–VII групп используются как легирующие добавки для улучшения качества сталей. В состав сталей их обычно вводят в виде ферросплавов (сплавов с железом), например, феррохрома, ферромарганца, ферротитана, феррованадия и др. Легирование ими придает сталям ценные качества, например коррозионную стойкость (хром, марганец, титан), твердость и ударная вязкость (цирконий), твердость и пластичность (титан), прочность, ударная вязкость и износостойкость (ванадий), твердость и износостойкость (вольфрам), твердость и ударная вязкость (марганец), жаропрочность и коррозионную стойкость (молибден, ниобий). Марганец используется как раскислитель стали. Все более широкое применение получают эти металлы и их сплавы, как конструкционные, инструментальные и другие материалы. Так, титан и его сплавы, характеризуемые легкостью, коррозионной устойчивостью и жаропрочностью, применяются в авиастроении, космической технике, судостроении, химической промышленности и медицине. В атомных реакторах используются цирконий (конструкционный материал, отражающий нейтроны), гафний (поглотитель нейтронов), ванадий, ниобий и тантал. Вследствие высокой химической стойкости тантал, ниобий, вольфрам и молибден служат конструкционными материалами аппаратов химической промышленности. Вольфрам, молибден и рений, как тугоплавкие металлы, используются для изготовления катодов электровакуумных приборов и нитей накаливания термопар и в плазмотронах. Вместе с тем при высоких температурах вольфрам и молибден окисляются кислородом, причем образующиеся при высокой температуре оксиды не защищают эти металлы от коррозии, поэтому на воздухе они не жаростойки. Вольфрам служит основой сверхтвердых сплавов. Хромовое покрытие придает изделиям декоративный вид, повышает твердость и износостойкость.

При взаимодействии *d*-элементов IV–VI групп со слабыми окислителями (углерод, кремний, бор, азот) при высокой температуре образуются металлоподобные карбиды, силициды, бориды и нитриды.

Многие из них обладают высокой твердостью (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 соответственно 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 ($t_{пл}$ = 4200°C).

В качестве катализаторов нашли применение $TiCl_4$ (полимеризация этилена), V_2O_5 — получение серной кислоты, а также Cr_2O_3, MnO_2. Диоксид титана TiO_2 применяется как белый, оксид хрома – зеленый, а хромат свинца (IV) как желтый и красный пигменты в красках и эмалях. Диоксид марганца MnO_2 и оксиды ванадия широко используются как окислители в химических источниках тока. Диоксид циркония используется как огнеупор, а в последнее время как основная часть твердого электролита в топливных элементах.

Переходные металлы VIII группы периодической системы. Металлы VIII группы подразделяются на семейства железа (Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Совместно с серебром и золотом последние образуют группу благородных металлов. Металлы семейства железа достаточно распространены, в то время как платиновые металлы относятся к редким элементам. Простые вещества – это металлы белого цвета с серебристым (Fe, Ru, Rh, Ni, Pt), сероватым (Co,Pd) и голубоватым (Os) оттенками. Сокращенная электронная конфигурация атомов:

$(n\text{-}1)d^6ns^2$ у Fe и Os, $4d^75s^1$ у Ru, $(n\text{-}1)d^7ns^2$ у Co и Ir;
$4d^85s^1$ у Rh, $3d^84s^2$у Ni, $4d^{10}5s^0$у Pd и $5d^96s^1$у Pt.

На предвнешних *d*-подуровнях у атомов элементов находится от 6 до 10 электронов, а на внешних *s*-подуровнях от 0 до 2 электронов. При переходе от четвертого к пятому и шестому периодам возрастают радиусы атомов, а от четвертого и пятого к шестому периоду — первая энергия ионизации (табл. 11.5). В одной и той же подгруппе возрастает температура плавления с увеличением порядкового номера (см. рис. 11.10). Плотность металлов увеличивается с ростом периода и мало изменяется внутри периода (табл. 11.5) Элементы платиновой группы имеют более высокое значение ЭО, чем элементы семейства железа (см. рис. 11.12). Стандартные электродные потенциалы элементов семейства железа отрицательнее, а платиновых металлов положительнее потенциала стандартного водородного элек-

трода. Потенциалы электродов принимают более положительное значение с увеличением атомного номера как в периодах, так и в группах (табл. 11.5). Вследствие термодинамической устойчивости и склонности к пассивации металлы платиновой группы характеризуются высокой химической стойкостью. Они встречаются в природе в свободном состоянии. Родий, рутений и иридий не растворимы, а платина, палладий и осмий растворимы в царской водке», палладий также растворим в HNO_3. Родий, рутений и иридий могут быть растворены в расплавах, содержащих окислители (пероксиды, галогены и др.) и лиганды (OH^-, Cl^- и др.). Например их можно растворить хлорированием смеси порошков металла и NaCl при высокой температуре

$$Ir + 2Cl_2 + 2NaCl = Na_2[IrCl_6]$$

Таблица 11.5. **Некоторые сведения о *d* - элементах VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева**

Элемент	Символ	Плотность металлов при 20°С, г/см^3	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Атомный радиус, нм	Стандартный электродный потенциал, В (M^{2+})
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	12,37	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	+0,7
Иридий	Ir	22,55	869	0,135	+1,0
Платина	Pt	21,46	867	0,138	+1,2

В то же время железо, кобальт и никель растворяются в разбавленных кислотах, особенно при нагревании. Железо наименее химически стойко из металлов VIII группы.

Все элементы VIII группы 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 VIII группы образуют огромное число комплексов (см. §3.3), большинство из которых имеет высокую проч-

ность (см. гл. 8). Типичными координационными числами для этих металлов являются 4 и 6. Соответственно комплексы имеют структуру тетраэдра, квадрата или октаэдра.

Железо получают в доменных печах восстановлением углеродом (коксом). При этом выплавляют сплав железа с углеродом (до 4%), который называется чугуном. При дальнейшей переработке чугуна в конверторе (продувкой кислородом) или мартене (кислородом, оксидами железа) получают сталь. Годовое производство стали в мире превосходит 500 млн. т. Малоуглеродистая сталь, содержащая до 0,2 % углерода, применяется наиболее широко, в том числе для корпусов автомобилей, труб, проволоки, болтов, кровли и др. Из среднеуглеродистой стали (0,3 – 0,6 % С) изготавливают более прочные изделия и балки, пружины и т.д., из высокоуглеродистых сталей (0,6 – 1,5 %) – ножи, вилки, инструменты. Ответственные детали и изделия производятся из легированных сталей, которые обычно получают в электропечах. Некоторые легирующие компоненты были рассмотрены в данном параграфе ранее. Кроме того, в качестве легирующих металлов используется никель и некоторые неметаллы, например кремний. Кремнистые стали применяются 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/год, кобальта около 30 тыс.т./год.

Никель и кобальт используются как катализаторы некоторых реакций, а радиоактивный кобальт – применяется в медицине. Широко используется 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_2 Fe и др.), нихром (60 % Ni, остальное Cr, Fe и др.), алюмель (сплав Ni с 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 NiOOH входит в состав многих щелочных аккумуляторов. На базе кобальта разработаны различные сплавы: маг-

нитные (никель–кобальт), сверхтвердые — стеллит (Ni – Cr – W – Co), победит, ВК (WC + Co), жаропрочные — виталлиум (65% Co + Cr, Ni и Mo). Соединения кобальта используются как красители (синие, пурпурные, фиолетовые) и добавки к гидроксиду никеля в аккумуляторах.

Металлы платиновой группы получают путем разделения самородных смесей металлов, отделения от руд и выделения из шламов, образующихся при производстве никеля, меди и других металлов. Платиновые металлы широко используются в качестве катализаторов различных процессов, а также для изготовления лабораторной посуды, анодов электролизеров. Вследствие высокой твердости и химической стойкости они используются для изготовления контактов и других ответственных деталей электротехнического и радиотехнического оборудования, медицинских инструментов. Сплавы Pt с Rh или Ir применяются в термопарах. Благодаря способности растворять водород, сплав палладия с серебром применяется для очистки водорода.

Платина и палладий применяются в ювелирном деле и зубопротезировании. Родий служит покрытием зеркал и рефлекторов.

Вопросы для самоконтроля

11.35. Укажите причину коррозионной устойчивости ниобия и тантала.

11.36. Объясните, почему ниобий и тантал нерастворимы в HNO_3 и HF, но растворимы в их смесях.

11.37. Почему никель растворим, а платина нерастворима в серной кислоте?

11.38. Каким образом можно растворить родий? Напишите уравнение реакции. 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?

11.39. Железо можно получить восстановлением его оксидов водородом. Напишите уравнения реакции. Какими преимуществами обладает этот способ по сравнению с традиционным?

§11.9. ХИМИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ I И II ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Металлы I группы. К *d*-элементам первой группы (IБ) относятся 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. Сокращенные электронные конфигурации $(n\text{-}1)d^{10}ns^1$.

На внешних *s*-подуровнях у атомов этой группы находится по 1 электрону, на предвнешних *d*-подуровнях по 10 электронов, т.е. атомы элементов характеризуются провалом электронов. Полное заполнение *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 друг другу, плотность золота значительно выше (табл. 11.6). Вследствие особой электронной конфигурации атомов $(n\text{-}1)d^{10}ns^1$ все они характеризуются высокими электрической проводимостью и теплопроводностью. Серебро имеет наиболее высокие электрическую проводимость ($63 \cdot 10^6$ См/м) и теплопроводность [423 Вт/(м·К)] .

Таблица 11.6. **Некоторые сведения о *d*-элементах I 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, 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+})

Стандартные электродные потенциалы *d*-элементов I группы (см. рис. 11.5. и табл. 11.6) наиболее положительные среди металлов своего периода. Вследствие этого эти металлы имеют достаточно высокую химическую стойкость, которая возрастает при увеличении атомного номера 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 $CuHCO_3$ 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 H_2S, $H_2SO_{4\,(конц)}$, HNO_3. Все металлы I 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 *d*-металлов I группы. Например, серебро при нагревании реагирует с галогенами, серой и HCl.

Все они проявляют переменную степень окисления: медь +l и +2, серебро +l, +2, +3, редко +4, золото +l, +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, но реагируют с лигандами (NH_3, CN^-, $S_2O_3^{2-}$, I^-, Br^-). Большинство соединений Cu (I) распадаются под действием света. Соединения Cu (II), особенно $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$ достаточно растворимы. Все *d*–элементы I группы образуют большое число комплексных соединений, наиболее характерны координационные числа -2 для M^+ и 4 и 6 — для Cu^{2+} и Au^{3+}.

Медь получают пиро– или гидрометаллургическим методом, рафинированием, электролизом или извлечением ионным обменом или экстракцией. Серебро и золото получают при переработке полиметаллических руд или из самородков.

Из меди изготавливают кабели, провода, токопроводящие части электрических аппаратов и двигателей, сплавы с цинком (латуни), с оловом (бронза), 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 применяются в ювелирном деле, для изготовления контактов, монет, медалей. Серебро также используется для изготовления электровакуумных приборов, припоев, катализаторов, для стерилизации воды. Золото служит материалом зубных протезов, химической аппаратуры Все эти металлы применяются для получения гальванопокрытий: защитных (медь), декоративных (золото, серебро), специальных (токопроводящих, светоотражательных и др.). Пыль серебра весьма токсична ($ПДК_{Ag}$ = 0,01 мг/м^3). Из соединений металлов применяются галогениды серебра как светочувствительные материалы (в фотографии AgBr), 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 я д о в и т ы .

Металлы II группы периодической системы. К *d*-элементам II группы принадлежат цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg. Цинк относится к числу распространенных, а кадмий и ртуть — к числу относительно редких металлов. Атомный радиус возрастает от цинка к ртути (табл. 11.7).

Таблица 11.7. **Некоторые сведения о *d*–элементах II группы периодической системы Д.И. Менделеева**

Элемент	Символ	Плотность металла, г/см^3	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Атомный радиус, нм	Стандартный электродный потенциал, В
Цинк	Zn	7,1	906	0,139	–0,76
Кадмий	Cd	8,7	867	0,156	–0,40
Ртуть	Hg	13,55	1001	0,160	+0,79

В виде простых веществ – это металлы, серебристо-белого цвета (Zn — с синеватым оттенком). У *d*-элементов II группы завершается заполнение предвнешнего *d*-подуровня и внешнего *s*-подуровня ($(n-1)d^{10}ns^2$). Поэтому их свойства заметно отличаются от других *d*-элементов в своих периодах: низкими температурами плавления (см. рис. 11.10) (ртуть при комнатной температуре — жидкость, $t_{пл}$ = =36,9°C) и кипения, энтальпией атомизации (см. рис. 11.11), твердостью, высоким значением энтропии (см. рис. 11.4), меньшей плотностью (см. табл. 11.7). Кадмий — ковкий и пластичный, а 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. 11.7), также возрастает ЭО (см. рис. 11.12). На воздухе эти металлы покрыты защитными пленками — оксидными на Cd и Hg и гидроксикарбонатными на Zn, которые защищают их от коррозии в атмосфере, не содержащей агрессивных газов. Цинк и кадмий реагируют с неорганическими кислотами при комнатной температуре, галогенами и серой, цинк также со щелочами, аммиаком и солями аммония. Ртуть взаимодействует с серой и галогенами, растворяется в окислительных кислотах (в HNO_3, горячей концентрированной H_2SO_4, царской водке) и не растворима в

HCl и в разбавленной H_2SO_4. Ртуть образует со многими металлами сплавы, называемые амальгамами.

Для этих металлов характерна степень окисления +2, для ртути также +1. Все эти элементы образуют комплексные ионы, для которых наиболее характерно координационные числа 4 (тетраэдры), наиболее устойчивы цианистые комплексы цинка и кадмия $[M(CN)_4]^{2-}$ и иодидные комплексы ртути. Ртуть, кадмий и их соединения очень ядовиты ($ПДК_{Hg} = 3 \cdot 10^{-4}$ мг/м^3, $ПДК_{Cd} = 1 \cdot 10^{-3}$ мг/м^3).

Эти металлы получают переработкой руд с последующим электроосаждением на катоде (Zn), осаждением цинковой пылью (Cd) или алюминием (Hg).

Цинк и кадмий применяются для изготовления сплавов (Zn – латуни, нейзильбера и др., Cd – подшипниковых, типографских, припоев) и для нанесения защитных покрытий стальных изделий, в химических источниках тока. Из кадмия производят регулирующие стержни атомных реакторов. Ртуть используется 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.

Вопросы для самоконтроля

11.40. При добавлении NH_4OH к раствору $CuSO_4$ выпал осадок, при дальнейшем увеличении концентрации NH_4OH осадок растворился. Напишите уравнения протекающих реакций.

11.41. Серебро хорошо растворяется в растворе KCN. Объясните причину растворимости серебра и напишите уравнение реакции.

11.42. 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?

11.43. Если в сточных водах присутствуют ионы кадмия и ртути, то какие способы Вы предложили бы для очистки вод? Напишите уравнения реакций.

Глава двенадцатая

ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

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 в мировой экономике. Учитывая, что многие неметаллы изучались в школе, в данном разделе больше внимания обращается на общие свойства элементов семейств, чем на их индивидуальные характеристики. В группы неметаллов в данной главе включены также и некоторые полуметаллы (теллур, мышьяк, германий).

§12.1. СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ НЕМЕТАЛЛОВ

Физические и химические свойства неметаллов определяются их положением в периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Неметаллы располагаются (см. рис. 11.1) в VIII группе (благородные газы), VII группе (галогены), VI группе (халькогены), V группе (азот, фосфор, мышьяк), IV группе (углерод, кремний, германий), III группе (бор) и I группе (водород).

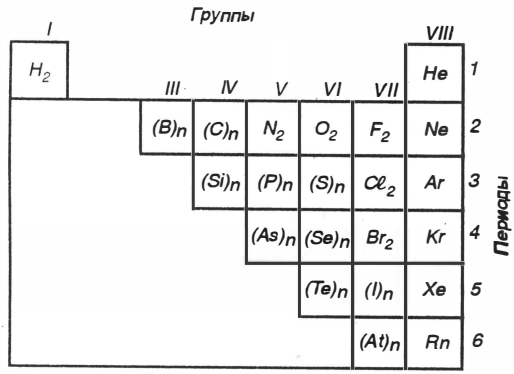
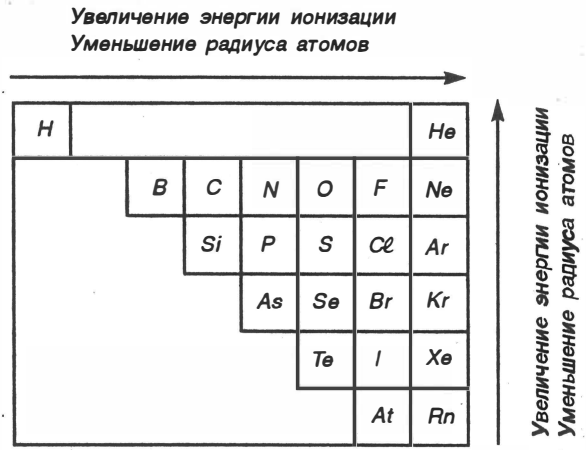


Рис. 12.1. Агрегатные состояния неметаллов (левая часть — твердое, правая часть газообразное, Br_2 — жидкое)

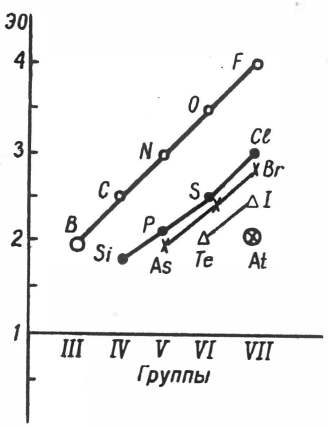
Физические свойства неметаллов. Все простые вещества – неметаллы, при обычных условиях находятся либо в газообразном состоянии (правая часть таблицы элементов Д.И. Менделеева и водород) в молекулярной форме или в виде атомов (благородные газы), либо в твердом виде, лишь бром при обычных условиях – жидкость (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 у неметаллов V – VIII групп возрастают при увеличении атомного номера элемента в группе. У кремния и углерода закономерность обратная.



Р и с . 12.2. Изменение энергии ионизации и радиусов атомов неметаллов по периодам и по группам

Химические свойства неметаллов. Энергия ионизации увеличивается, а радиус атома уменьшается с увеличением порядкового номера элемента в периоде (рис. 12.2). В одной и той же группе наблюдается обратная зависимость этих величин от порядкового номера элемента, что обуславливает увеличение 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. приложение 6), преимущественно восстановительные свойства проявляют водород, бор, углерод, кремний, германий, фосфор, мышьяк и теллур. Промежуточные окислительно-восстановительные свойства имеют азот, сера, иод. Соответственно, кислород и галогены могут образо-



Р и с . 12.3. Изменение электроотрицательности неметаллов по периодам

вывать ионные соединения, а бор, углерод, водород, азот и фосфор – преимущественно ковалентные соединения. Благородные газы имеют мало соединений. Ксенон образует термодинамически устойчивые фториды XeF_2, XeF_4 и XeF_6 и неустойчивые оксиды и оксифториды.

Неметаллы второго периода (кислород и фтор) имеют меньшее число степеней окисления (-1 или -2 для O), чем их аналоги третьего и четвертого периодов (например -1,+1, +3, +5, +7 для хлора и -2, +3, +4, +6 для серы, см. §9.1), что объясняется отсутствием *d*-орбиталей на втором энергетическом уровне.

Имея небольшие размеры атомов и неподеленные пары электронов, неметаллы IV – VII групп периодической системы элементов входят в состав лигандов комплексных соединений, например, CO, CN^-, NH_3, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, PO_4^{3-} CNS^-.

Таблица 12.1. **Распространение неметаллов в земной коре и морской воде (по А.П.Виноградову) и их ежегодное мировое потребление**

Элементы	Распространенность, % (масс. доли)		Потребление (оценка),
	в литосфере	в мировом океане	т / год
O	49,4	85,8	$10^7 - 10^8$
Si	27,6	$5 \cdot 10^{-5}$	–
H	1	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	$1 \cdot 10^{-7}$	–	$10^2 - 10^3$

Распространенность и потребление неметаллов. К числу наиболее распространенных в земной коре неметаллов относятся кислород, кремний, водород, углерод и хлор (табл. 12.1). Они же потребляются в наибольших масштабах. Наиболее распространены в гидросфере – кислород, водород и хлор. Из табл. 12.1 видно, что такие от-

носительно мало распространенные неметаллы как иод, селен, теллур, мышьяк, бор, сера и фтор находят применение в больших масштабах.

Вопросы для самоконтроля

12.1. Из каждой пары перечисленных ниже соединений выберите те, которые характеризуются более полярными связями: BF_3 и BrF_3, CF_4 и CCl_4, BN и BP, CO_2 и SiO_2. Выводы объясните.

12.2. Объясните, почему ксенон образует, а аргон не образует устойчивых соединений со фтором?

§12.2. ВОДОРОД

Водород — самый распространенный элемент во Вселенной и широко распространенный на Земле. Содержание его в земной коре составляет 3% (мол. доли).

Водород самый простой элемент, имеющий электронную конфигурацию $1s^1$. В соответствии с электронным строением он должен находиться в I группе периодической системы. По некоторым своим свойствам, например по восстановительной способности, он имеет сходство с *s*-элементами первой группы. Водород характеризуется высокой энергией ионизации (см. гл. 1), способен принимать один электрон для завершения первой электронной оболочки. Поэтому его иногда помещают в VII группу периодической системы. В то же время водород не относится к *p*-элементам, поэтому его место как в VII группе, так и в I группе условно.

Водород имеет три изотопа: протий ^1H, дейтерий ^2D и тритий ^3T, причем тритий — радиоактивный изотоп (см. гл. 17).

Физические свойства водорода. Водород — бесцветный газ без запаха и вкуса. Он имеет очень малую плотность — $8{,}99 \cdot 10^{-5}$ г/см^3 при нормальных условиях, низкую температуру кипения (-252,6°С) и плавления (-259,1°С). Водород слабо 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. Как восстановитель он 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:

$$2K + H_2 = 2KH$$

Соединения водорода. Водород входит в состав очень большого числа соединений, особенно органических соединений, часть из которых будет рассмотрена в гл. 13 и 14. Имеется несколько типов неорганических соединений водорода (табл. 12.2).

Таблица 12.2. **Основные типы неорганических соединений водорода**

Степень окисления водорода	Тип соединения	Примеры
+1	Ковалентные гидриды	H_2O, H_2S, NH_3, HF
	Кислоты	HNO_3
	Щелочи	KOH
0	Нестехиометрические гидриды	$TiH_{1,58}$
-1	Ионные гидриды	LiH
	Комплексные гидриды	$Li[AlH_4]$

Ковалентные гидриды водород образует с неметаллами и некоторыми металлами (с оловом, свинцом, цинком и др.).

Сродство неметаллов к водороду возрастает в периодах слева направо, а в подгруппах снизу вверх:

Соединение	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl	HF	HBr	HI
$\Delta_f G^0$, кДж/моль	+57,2	+12,5	+33,3	-95,3	-296,6	-53,5	+1,3

При переходе в периоде слева направо свойства гидридов изменяются от нейтральных (SiH_4) к основным (PH_3) и к кислотным (HCl).

Гидриды элементов III группы, например $(AlH_3)_n$, представляют собой полимерные соединения. При нагревании переходных металлов в атмосфере водорода образуются соединения внедрения (нестехиометрические соединения), например, $VH_{0,6}$, $LaNiH_{4,6}$, $ZrH_{1,9}$. Водород может обратно сорбироваться и десорбироваться из этих соединений

$$LaNi_y + xH_2 \underset{p_2, T_2}{\overset{p_1, T_1}{\rightleftharpoons}} LaNi_yH_{2x}$$

$$p_1 > p_2,\ T_2 > T_1$$

Эти гидриды нашли применение в химических источниках тока (никель-металлогидридных, см. гл. 9) и для хранения водорода.

С щелочными, щелочно-земельными 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:

$$KH + HOH = KOH + H_2$$

При взаимодействии с влажным воздухом ионные гидриды металлов могут воспламеняться. Они применяются для восстановления оксидов металлов до металлов, получения металлических порошков и водорода. В комплексных гидридах ионы H^- играют роль лигандов. В качестве примера таких гидридов можно привести алюмогидриды $[AlH_4]^-$ и борогидриды $[BH_4]^-$. Борогидриды – достаточно устойчивые соединения, в то время как алюмогидриды легко разлагаются водой с выделением водорода:

$$[AlH_4]^- + 4H_2O = Al(OH)_3 + OH^- + 4H_2$$

Эту реакцию используют для получения водорода. Алюмогидриды также применяют для получения гидридов других элементов, например

$$GeCl_4 + Li[AlH_4] \xrightarrow{\text{этоксиэтан}} GeH_4 + LiCl + AlCl_3$$

Получение и применение водорода. Водород в основном получают пароводяной конверсией метана:

$$CH_4 + H_2O(г) = CO + 3H_2$$

а также частичным окислением метана, газификацией угля, при крекинге углеводородов (см. гл. 13).

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

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

и получения метанола

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{ZnO/Cr_2O_3} CH_3OH$$

Кроме того, водород используется для гидрирования в нефтепереработке, при получении маргарина, для получения металлов (W, Mo), в криогенной технике, на электростанциях для охлаждения генерато-

ров электрического тока. В последние годы интерес к водороду возрос в связи с развитием водородной энергетики (см. гл.15).

Вопросы для самоконтроля

12.3. Определите стандартный тепловой эффект получения водорода из твердого гидрида натрия с помощью жидкой воды, если стандартная энтальпия его образования при 298 К равна -57,3 кДж/моль.

12.4. Какой объем водорода при нормальных условиях может поглотить 1 грамм циркония при образовании гидрида $ZrH_{1,9}$?

12.5. Рассчитайте области температур, при которых возможна реакция получения жидкого метанола из водорода и моноксида 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 четыре пятых площади земной поверхности. Вода входит в состав многих минералов, горных пород и почвы. Она играет исключительно важную роль в природе, в жизнедеятельности растений, животных и человека. На долю воды приходится приблизительно 1/3 массы человеческого тела. Многие пищевые продукты (овощи, фрукты, молоко, яйца, мясо) на 95–65% состоят из воды.

Существует девять установленных изотопов воды, из них $H_2^{16}O$ – составляет 99,73% (моль доли), а $H_2^{18}O$ – 0,2 %. Небольшая доля приходится на тяжелую воду D_2O (отношение атомов Н/Д лежит в пределах 5500–9000). В воде имеется очень небольшое количество радиоактивного изотопа (T_2O).

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, а на гидроэлектростанциях – носителем механической энергии. Исключительная роль воды в природе и технике обусловлена ее свойствами. Вода — термодинамически устойчивое соединение. Стандартная энергия Гиббса образования жидкой воды при температуре 298 К равна -237,57 кДж/моль, водяного пара -228,94 кДж/моль.

Соответственно константа диссоциации водяного пара на водород и кислород очень мала:

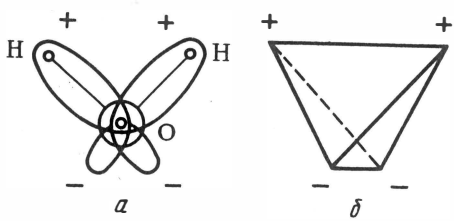
$$H_2O \rightleftarrows H_2 + {}^1/_2O_2; \qquad K_{p,\,298} = 8{,}88 \cdot 10^{-41}.$$

Константа диссоциации приближается к единице лишь при температуре выше 4000 К.

Диаграмма состояния воды была рассмотрена в §5.2. Фазовая диаграмма льда весьма сложна. Имеется восемь его модификаций.

Физические свойства воды. Температура плавления воды 0°С, кипения 100°С, плотность при 20°С — 0,998 г/см^3, температурный коэффициент объемного расширения (K^{-1}) воды при 20°С – $+2 \cdot 10^{-4}$, льда при 0°С — $-1{,}2 \cdot 10^{-4}$. Свойства воды существенно отличаются от свойств водородных соединений элементов VI группы (H_2S, H_2Se, H_2Te). Вода при обычных условиях находится в жидком состоянии, в то время как указанные соединения — газы. Температуры кристаллизации и испарения воды значительно выше температур кристаллизации и испарения водородных соединений элементов VI группы. Максимальную плотность вода имеет при 4°С, что также необычно. В отличие от других соединений плотность воды при кристаллизации не растет, а уменьшается. Вода имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость. Так, при 298 К диэлектрическая проницаемость ее равна 78,5, в то время как для H_2S она меньше 10. Вода имеет особые химические свойства (см. ниже).

Строение воды. Долгое время необычные свойства воды были загадкой для ученых. Выяснилось, что они в основном обусловлены тремя причинами: полярным характером молекул, наличием неподеленных пар электронов у атомов кислорода и образованием водородных связей. Молекула воды (рис. 12.4, *а*) может быть представлена в виде равнобедренного треугольника, в вершине которого расположен атом кислорода, а в основании – два протона (рис. 12.4, *б*). Две пары электронов обобществлены между протонами и атомом кислорода, а две пары неподеленных электронов ориентированы по другую сторону кислорода. Длина связи О–Н составляет 96 пм, а



Р и с. 12.4. Схема структуры молекулы воды

угол между связями 105°. Связь O–H имеет полярный характер, молекула воды также полярна. Вследствие полярности вода хорошо растворяет полярные жидкости и соединения с ионными связями. Наличие неподеленных пар электронов у кислорода и смещение обобществленных электронных пар от атомов водорода к атому кислорода обусловливают образование водородных связей между кислородом и водородом (см. § 3.2).

Хотя водородные связи слабее ковалентных и ионных, они значительно прочнее вандерваальсовых связей и обусловливают ассоциацию молекул воды в жидком состоянии и некоторые аномальные свойства воды, в частности высокие температуры плавления и парообразования, высокую диэлектрическую проницаемость, максимальную плотность при 4°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 у кислорода и двух протонов), что обусловливает возникновение тетраэдрической кристаллической структуры льда.

Расположение молекул в таком кристалле отличается от плотной упаковки молекул, в решетке много свободных мест, поэтому лед имеет относительно невысокую плотность. При высоких давлениях (выше 200 МПа) обеспечивается более плотная укладка молекул воды и возникает еще несколько кристаллических модификаций льда. При плавлении происходит частичное разрушение структуры льда и сближение молекул, поэтому плотность воды возрастает. В то же время повышение температуры усиливает движение молекул, которое снижает плотность вещества. При температуре выше 4°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 и испарения воды и диэлектрическую проницаемость. При увеличении температуры растет доля свободных молекул. При испарении воды ассоциаты разрушаются и водяной пар при невысоких давлениях состоит из свободных молекул H_2O. Однако при повышении давления молекулы воды сближаются и образуют водородные связи, происходит ассоциация молекул. По мере повышения давления пар приближается по своему строению к жидкому состоянию. Это вызывает увеличение растворимости в паре соединений с ионными связи.

Химические свойства воды. Вода частично диссоциирует на ионы водорода и гидроксида ($K_{д,\,298} = 2 \cdot 10^{-16}$) (см. §8.5). Протон взаимодействует с H_2O, образуя H_3O^+. Вода – амфотерное соединение, т.е. может быть как кислотой

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$$

так и основанием

$$H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+$$

Вода может быть как окислителем, так и восстановителем. Сильные окислители (см. рис. 9.6, область потенциалов *3*) окисляют ее с выделением кислорода

$$H_2O + F_2 = 2HF + {}^1/_2O_2$$

Сильные восстановители (см. рис. 9.6, область потенциалов *1*) восстанавливают ее с выделением водорода, например:

$$2H_2O + Ca = Ca(OH)_2 + H_2$$

При повышенной температуре водяной пар взаимодействует с CO (на Fe-катализаторе), метаном (на: Ni- или Co-катализаторе)

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$$

Вода является лигандом и координируется как катионами $[M(H_2O)_m]^{n+}$, так и анионы $[A(H_2O)_m]^{n-}$ (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 взаимодействуют при комнатной температуре только в присутствии следов воды. Так как молекулы воды полярны, то они хорошо растворяют многие полярные и диссоциирующие на ионы соединения. В воде также хорошо растворимы вещества, образующие с водой водородные связи (SO_2, NH_3, C_2H_5OH 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. По материалам ЮНЕСКО (1970) запасы воды распределены следующим образом (%): океаны – 97,2; ледники и ледниковые шапки – 2,15; подземные воды – 0,625; пресные озера и реки – $9 \cdot 10^{-3}$; соленые озера и внутренние моря – $8 \cdot 10^{-3}$; атмосфера – 10^{-3}; реки – 10^{-4}; запасы пресной воды, доступной для использования, составляют всего 0,15 % объема гидросферы (около 0,2 млн. км^3).

В природе идет непрерывный круговорот воды. Вода, испаряясь, поступает в атмосферу, а затем выпадает в осадки над океаном (65-75%) и сушей (35-25%). Природная вода находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой. Она реагирует с атмосферой, почвой, растительностью, минералами и различными породами. При этом вода растворяет органические и неорганические соединения. Состав природных вод определяется характером этого взаимодействия.

Все примеси природных вод можно подразделить на три группы в зависимости от размера частиц: истинно растворенные, коллоидные и взвешенные (см. §8.7). По химическому составу примеси подразделяются на органические и неорганические. Первые имеют, как правило, очень сложный состав и находятся в коллоидном или истинно растворенном состоянии. Неорганические примеси находятся в основном в виде ионов: Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-. В воде растворены азот, кислород, углекислый и другие газы. В воде содержатся карбонаты. Между угольной кислотой и ее анионами устанавливается равновесие, называемое углекислотным:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+$$

$$2HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$

При повышении pH равновесие сдвигается в сторону образования карбонат-ионов, которые доминируют при pH>10. При понижении pH равновесие сдвигается в сторону образования H_2CO_3, которая превалирует при pH<6. Вода, у которой угольная кислота, 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 воды отражает содержание в ней ионов кальция и магния. Она выражается в ммоль экв/л: Ж = 0,5([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]). Различают карбонатную и некарбонатную жесткость. Карбонатной называют жесткость, обусловленную гидрокарбонатами кальция и магния. Некарбонатная жесткость представляет собой разность между общей и карбонатной жесткостью.

Щелочность воды выражается суммой концентраций ионов гидроксида и анионов слабых кислот HCO^{3-}; CO_3^{2-}.

Вода характеризуется солесодержанием, которое равно общей концентрации солей. Состав природных вод зависит от их вида и расположения водоема или источника воды. Воды рек имеют обычно невысокое солесодержание: 0,5-0,6 г/л. Более высоким солесодержанием обладают подземные воды. Содержание солей в водах океанов и открытых морей примерно одинаково и составляет 35 г/л, причем основными ионами являются Na^+ и Cl^-. Солесодержание внутренних морей ниже, чем океанов. Например, солесодержание Каспийского моря 3-13 г/л, а Черного моря 17-18 г/л.

Окисляемость отражает содержание примесей, способных взаимодействовать с окислителями.

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 выдержки в темноте в течение пяти суток при 20°С ($БПК_5$). По БПК судят о степени загрязнения воды. Вода с БПК до 30 мг/л считается практически чистой, с БПК – 30-80 мг/л — слабозагрязненной и с БПК > 80 – сильно загрязненной.

Использование воды. Пресные природные воды применяются 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 нормируется БПК, содержание бактерий, ионов жесткости и других ионов (табл. 12.3).

Таблица 12.3. **Максимально допустимая концентрация ионов в питьевой воде (c_{max}, мг/л)**

Ион	c_{max}	Ион	c_{max}	Ион	c_{max}
Be^{2+}	$2 \cdot 10^{-4}$	Mo^{2+}	0,25	PO_4^{3-}	3,5
Se^{6+}	$1 \cdot 10^{-3}$	Fe^{2+}, Fe^{3+}	0,25	Zn^{2+}	5,0
Pb^{2+}	0,03	Al^{3+}	0,5	NO_3^-	45
As^{3+}, As^{5+}	0,05	F^-	0,7–1,5	Cl^-	350
Mn^{2+}	0,1	Cu^{2+}	1,0	SO_4^{2-}	500

Соли жесткости и другие малорастворимые примеси технических вод осаждаются на стенках котлов и других аппаратов, снижая эффективность этих устройств. Хлориды 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 очищаются 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 используется адсорбция, причем незаряженные примеси адсорбируются на активированном угле или других адсорбентах, а ионы — на ионообменных веществах. Заряженные примеси можно также удалить электрохимическими методами. Таким образом, знание состава и свойств примесей позволяет выбрать способ очистки воды.

Для малорастворимых солей при постоянной температуре соблюдается постоянство произведений активностей ионов (ПР) (§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+} можно понизить увеличением концентрации ионов CO_3^{2-} и OH^- соответственно. Метод осаждения малорастворимых со-

единений используется для очистки воды, например для ее умягчения (снижения жесткости). Для уменьшения карбонатной жесткости применяется метод известкования, при котором в обрабатываемую воду вводят известь $Ca(OH)_2$. В результате электролитической диссоциации извести

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

возрастает pH воды, что приводит к смещению углекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов:

$$OH^- + H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H_2O$$

$$OH^- + HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$$

В результате этого достигается произведение растворимости карбоната кальция и последний выпадает в осадок:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Кроме того, при увеличении концентрации гидроксид-ионов достигается произведение растворимости гидроксида магния, последний выпадает в осадок

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

Реакции, протекающие при введении извести, можно записать в молекулярной форме уравнениями

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2H_2O$$

Как видно, при введении извести снижается концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (умягчение), HCO^{3-} (снижение щелочности) и H_2CO_3.

Метод известкования непригоден для снижения некарбонатной жесткости. Для этих целей необходимо вводить хорошо растворимую соль, содержащую карбонат-ионы. Обычно для этого используют соду Na_2CO_3, которая, диссоциируя, дает ионы CO_3^{2-}:

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}; \quad CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Углекислотное равновесие может быть смещено вправо и при нагревании:

$$2HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$

В результате этого увеличивается концентрация карбонат-ионов и достигается произведение растворимости карбоната кальция, который выпадает в осадок.

Для очистки природных вод от примесей широко применяются методы катионирования, анионированиия, химического обессоливания (см. §8.6).

Удаление катионов (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^{+} и др.) проводится на катионитах, анионов (Cl^{-}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-} и др.) – на анионитах.

Например, ионы жесткости удаляются способом Na-катионирования (см. §8.6).

Анионы можно удалить методом ОН-анионирования

$$2R^{-}OH^{-}_{(и)} + Cl^{-}_{(р\text{-}р)} \rightleftarrows R^{+}Cl^{-}_{(и)} + \bullet H^{-}_{(р\text{-}р)}$$

где индекс (и) указывает на ионит.

Если провести ОН-анионирование и удалить анионы из раствора и Н-катионирование для удаления катионов из раствора

$$R^{-}H^{+}_{(и)} + Na^{+}_{(р\text{-}р)} \rightleftarrows R^{-}Na^{+}_{(и)} + H^{+}_{(р\text{-}р)}$$

то в раствор перейдут ионы H^{+} и OH^{-}, которые нейтрализуются, образуя воду:

$$OH^{-} + H^{+} \rightleftarrows H_2O$$

Таким образом, в результате ионообменных реакций удаляются катионы и анионы из раствора, т.е. соли, или другими словами происходит химическое обессоливание. Для удаления солей из морской воды также применяется метод электродиализа, который проводится в многокамерном электролизере. Каждая камера имеет на одной стороне мембрану, проницаемую только для катионов, а на другой стороне — мембрану, проницаемую только для анионов. В результате электролиза 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 $Ca(ClO)_2$. Бактерицидное действие хлора в основном вызвано хлорноватистой кислотой, образующейся при взаимодействии хлора с водой:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + H^{+} + Cl^{-}$$

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).

Вопросы и задачи для самоконтроля

12.6. Почему разрывается стеклянный сосуд при замерзании содержащейся в нем воды? Ответ поясните с учетом строения воды.

12.7. Почему не происходит полное замерзание воды в прудах, озерах и реках?

12.8. В какой роли (окислителя, восстановителя, кислоты или лиганда) выступает вода при взаимодействии со следующими веществами и ионами: HBr, NH_3, Mg^{2+}, Mg, Cl_2, Cl^-?

12.9. Рассчитайте карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды, содержащую (мг/л): Ca^{2+} – 80, Mg^{2+} – 48, HCO_3^- — 122, Cl^- – 71.

12.10. Мочевина является одним из продуктов метаболизма в организмах, откуда попадает в воду. Мочевина также служит удобрением. Рассчитайте БПК воды в водоеме объемом 1000 м^3 при попадании в него 0,1 кг мочевины, принимая, что ее разложение бактериями идет по реакции:

$$CH_4N_2O + 1{,}5O_2 \rightarrow N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

12.11. Для удаления кислорода из воды использовали способ обработки сульфитом натрия и гидразином (N_2H_4). Рассчитайте теоретическое количество гидразина, которое необходимо ввести в 1 л обрабатываемой воды, содержащей 48 мг/л кислорода, если в воду предварительно ввели 189 мг Na_2SO_3.

12.12. Рассчитайте изменение жесткости воды в результате Na-катионирования, если концентрация ионов Na^+ в воде увеличилась на 46 мг/л.

12.13. Рассчитайте изменение солесодержания воды, в которой были растворены соли NaCl – 1 ммоль/л и $CaCl_2$ – 1 ммоль/л, после H-катионирования и OH-анионирования, если при этом образовалось 3 ммоль/л воды.

§12.4. ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Общие свойства неметаллов группы IV. В IV группу входят неметалл углерод C, полуметаллы: кремний Si и германий Ge, а также металлы: олово Sn и свинец Pb. Их электронная конфигурация ns^2np^2. С увеличением атомного номера возрастает атомный радиус, падает энергия ионизации и усиливается металлический характер элементов (табл. 12.3). Углерод относится к неметаллам, кремний и германий – к полуметаллам. Кремний и германий проявляют полупроводниковые свойства. Германий внешне похож на металл (серебристо-белое вещество с желтоватым оттенком).

Таблица 12.3. **Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов IV группы**

Свойства	$_{8}$C(графит)	$_{14}$Si	$_{32}$Ge
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

Элементы IV группы находятся в середине таблицы Д.И.Менделеева и имеют особые электронные конфигурации. На внешних оболочках этих атомов нет ни неподеленных пар *p*-электронов, ни вакантных *p*-орбиталей. 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, силиконов и др.).

Углерод. Известно огромное количество соединений углерода (см. гл. 12 и 13). В данной главе будут рассматриваться неорганические соединения углерода.

Углерод встречается в виде четырех аллотропных модификаций: алмаз, графит, карбин и фуллерен C_{60} (§4.4), отвечающим трем типам гибридизации. 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 негибридизированные *p*-электроны ответственны за электронную проводимость структуры. Между слоями (плоскостями) возникает вандерваальсово взаимодействие. Такую слоистую структуру имеет вторая модификация углерода – графит (см. рис. 4.9).

Графит характеризуется мягкостью, поэтому используется как твердая смазка. Благодаря электрической проводимости он нашел применение в качестве материала электродов различных электрохимических устройств (см. гл. 9). Он используется как футеровочный материал в ряде аппаратов и как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

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 π-электроны — делокализованы, как и в ароматических соединениях. Форма фуллерена C_{60} напоминает форму футбольного мяча, а фуллерена C_{70} — форму дыни.

Кристаллы фуллеренов можно отнести к молекулярному типу (см. §4.4), в них молекулы фуллеренов находятся в узлах кристаллической решетки. Фуллерен C_{60} возгоняется при 800°С. 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 черный порошок, плотность которого ниже, чем у графита. Он химически активнее графита. Существуют разновидности связей в карбине:

$$=C=C=C= \quad \text{и} \quad -C\equiv C-C\equiv C-$$

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 имеется тройная химическая связь C ≡ O (см. §2.2), поэтому это вещество характеризуется низкой температурой плавления, малой растворимостью в воде. Монооксид углерода – восстановитель, причем активность его проявляется при повышении температуры. Из-за наличия неподеленных пар электронов у углерода и кислорода монооксид углерода является лигандом и образует прочные комплексы с *d*-элементами (см. §3.4).

Диоксид углерода – линейная неполярная молекула O = C = O. Это бесцветный газ, не имеющий запаха, характеризуется малой растворимостью в воде (0,034%). При понижении температуры кристаллизируется в виде молекулярных кристаллов (сухой лед), которые сублимируются при температуре —78°С. Твердый диоксид углерода используется как хладагент.

При взаимодействии CO_2 с водой образуется слабая угольная кислота

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

Углекислота образует соли – карбонаты и гидрокарбонаты, широко распространенные в природе. В природной воде растворены гидрокарбонаты кальция и магния ($Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$, см. §12.2) и натрия. В твердом виде в природе существуют известняк, мел и мрамор, состоящие в основном из $CaCO_3$. Из других соединений углерода следует отметить галогениды, например CCl_4, сульфид серы CS_2, оксо- и сульфогалогениды, например $COCl_2$ и $CSCl_2$. Так,

CCl_4 широко применяется в качестве негорючего растворителя органических веществ, а также жидкости для огнетушителей. Дисульфид углерода CS_2 – один из лучших растворителей фосфора, серы, иода и органических веществ. Фосген $COCl_2$ широко применим в органическом синтезе; это весьма ядовитый газ.

В соединениях с водородом углерод имеет степень окисления –4. Простейший углеводород – метан, его химическая формула CH_4 (см. гл. 13).

Кремний. В отличие от углерода, кремний встречается в виде одной устойчивой модификации, так как для кремния характерна лишь полная sp^3-гибридизация электронных орбиталей. Алмазоподобная модификация кремния тугоплавка, имеет высокую твердость и напоминает по внешнему виду темно-серый металл. При комнатной температуре кремний является полупроводником (см. §4.5). На внешнем электронном слое атома кремния есть вакантные 3*d*-орбитали ($Si...3s^2 3p^2 3d^0$), что отличает структуру внешнего слоя атома Si от атома углерода ($C...2s^2 2p^2$). Вакантные 3*d*-орбитали могут участвовать в образовании связей, что сказывается на свойствах образуемых простых веществ: алмазная модификация углерода – изолятор, а алмазоподобная модификация кремния – полупроводник.

Кремний при комнатной температуре химически инертен. Хлором он окисляется лишь при 400°С, а кислородом – при 600°С. При 1000°С идет взаимодействие

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$$

при 2000°С

$$Si + C = SiC$$

Кремний растворяется в щелочах

$$Si + H_2O + 2KOH = K_2SiO_3 + 2H_2$$

или в смеси плавиковой и азотной кислот

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O$$

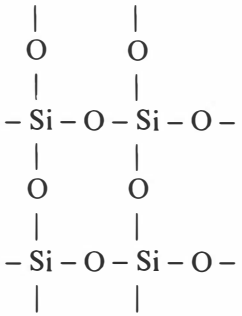
В приведенных реакциях кремний проявляет восстановительные свойства и степень его окисления в продуктах реакции равна +4. При взаимодействии с металлами кремний является окислителем:

$$2Mg + Si = Mg_2Si$$

Кремний широко применяется в полупроводниковой технике и в 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 осуществляет мостиковую трехцентровую связь, являясь общим угловым атомом для двух тетраэдров. Схематически, $[SiO_2]_n$ в плоскостном изображение можно представить как:



Наряду с обычными σ-связями между атомами Si и O возникают еще и нелокализованные π-связи, которые образуются по донорно-акцепторному механизму за счет свободных 3*d*-орбиталей атомов кремния, неподеленных 2*p*-электронных пар атомов кислорода. Подобная структура полимерного диоксида SiO_2 обусловливает ряд свойств кварца, резко отличных от свойств диоксида углерода CO_2. Кварц обладает большой твердостью, высокой температурой плавления (1728°C) и кипения (2950°C), а также химической стойкостью по отношению ко многим реагентам.

Кремнезем легко переходит в стеклообразное состояние. В отличие от кварца в кварцевом стекле тетраэдрические структурные единицы расположены неупорядоченно. Кварцевое стекло химически и термически весьма стойко. Кварцевое стекло находит широкое применение в химических лабораториях, в производстве агрессивных веществ и т.д. В последнее время кварцевое стекло высокой степени чистоты используется в волоконной оптике. С помощью оптических кварцевых волокон передают телевизионные программы, компьютерную информацию, телефонные переговоры.

Силикаты. Полимерное строение характерно также и 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 молекулы кремниевой кислоты

правильнее выражать формулой $n SiO_2 \cdot m H_2O$. Разный состав имеют и 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-} содержат некоторые минералы, например альмандин $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$.

В некоторых силикатах одни металлы могут быть замещены на другие металлы. Например, при замещении части алюминия в берилле $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ на хром желтая окраска изменяется на травянисто-зеленую (изумруд). Замена части бериллия на 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.

Обширный класс силикатов составляют алюмосиликаты, которые наряду с атомами кремния содержат атомы алюминия. Примерами таких силикатов могут быть полевой шпат $K[AlSi_3O_8]$, глины, цеолиты.

Стекло. Стекло получают при сплавлении силикатов и других соединений. Натриевое (оконное) и бутылочное стекло получают при сплавлении при температуре 1000–1500°С песка, соды и мела. Состав его может быть выражен приблизительной формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Для придания тех или иных свойства в состав стекла вводят добавки: свинца (8% и более PbO) – для повышения показателя преломления хрусталя, кобальта для придания стеклу розовой, а железа – коричневой или зеленой окраски. Прочность стекла может быть повышена при переводе 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 $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$, кварца и по-

левого 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 1400–1500°С. Строительную керамику (черепицу и кирпич) получают обжигом влажной смеси песка и глины при 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 (§4.6) и керметы (см. гл. 11).

Цемент. В строительстве в огромных количествах потребляются цементы, чаще всего силикатные (портландцементы). Это тонкоизмельченная смесь безводных силикатов кальция, алюминатов и других компонентов. Цемент получают обжигом при 1400–1600°С тонкоизмельченной смеси SiO_2, глины и известняка во вращающихся печах. Получающийся продукт (клинкер) измельчают в порошок, который состоит из силикатов кальция, алюмосиликатов ($Ca_3Al_2O_6$) и ферратов $Ca(FeO_2)_2$.

В строительстве цемент смешивают с песком, гравием и водой. Вода взаимодействует с безводными соединениями цемента, протекают процессы гидролиза и гидратации, например

$$2CaSiO_5 + 6H_2O = Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$$

Постепенно происходит кристаллизация и затвердевание бетона и увеличение его прочности. При армировании бетона стальным каркасом получают железобетон.

Кроме силикатного, применяют также другие виды цементов: глиноземистые (алюминатные), кислотостойкие и другие. Наряду с цементом вяжущими материалами являются также известь $Ca(OH)_2$ и гипс ($2CaSO_4 \cdot H_2O$).

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. 12.3) Простое вещество кристаллизуется в тетраэдрической алмазоподобной структуре с некоторой де-

локализацией электронов в кристалле. Это полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,78 эВ. При нормальных условиях германий менее химически активен, чем кремний: не взаимодействует со щелочами и разбавленными кислотами. Азотная кислота окисляет его в германиевую кислоту

$$Ge + 4HNO_3 = H_2GeO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

В присутствии окислителей германий растворяется в щелочах:

$$Ge + 2KOH + O_2 + 2H_2O = K_2[Ge(OH)_6]$$

Германий достаточно распространен в земной коре (мол. доли $2 \cdot 10^{-4}$ %), однако он рассеян и сопутствует многим рудам, содержится в битуминозном угле. Получают его восстановлением GeO_2 водородом или углеродом и очищают зонной плавкой. Основное применение германий нашел в полупроводниковой технике.

Таким образом, электронная структура неметаллов четвертой группы придает им особые свойства, которые обусловливают огромное число их 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.

Вопросы для самоконтроля

12.14. Приведите уравнения реакций, в которых CO выступает как: в) восстановитель; б) окислитель; в) лиганд.

12.15. Напишите уравнения реакций углекислотного равновесия. Укажите способы смещения равновесия влево или вправо.

12.16. Приведите уравнения реакций, в которых кремний выступает как: а) восстановитель; б) окислитель.

12.17. При взаимодействии силицида магния с водой образуется гидрид кремния (IV). Напишите уравнение реакции.

§12.5. ЭЛЕМЕНТЫ VA-ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Общие свойства элементов VA-группы. В VA-группу элементов входят азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Они имеют электронную конфигурацию ns^2np^3. С увеличением атомного номера в группе возрастает радиус атома, уменьшается энергия ионизации и электроотрицательность и усиливается металлический характер элемента (табл.12.4). Азот и фосфор являются типичными неме-

таллами, висмут относится к металлам, а мышьяк и сурьма проявляют как неметаллические, так и металлические свойства. Как видно из табл.12.4, энергия простой связи у азота меньше $^1/_3$ энергии тройной связи, у других элементов соотношение энергии имеет обратный характер. Поэтому азот при нормальных условиях находится в виде устойчивых двухатомных молекул с тройными связями, а остальные элементы образуют структуры с одинарными связями друг с другом. С увеличением атомного номера закономерно возрастают плотность простых веществ, температуры плавления и кипения (за исключением сурьмы).

Таблица 12.4. **Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов VA-группы**

Свойства	$_7$N	$_{15}$P	$_{33}$As	$_{51}$Sb	$_{83}$Bi
Атомный радиус, нм	0,070	0,110	0,128	0 ,136	0,146
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1402	1012	947	834	703
Энергия простой связи B–A*, кДж/моль	163	200	150	120	–
Энергия тройной связи A≡B, кДж/моль	941	480	380	295	195
Плотность, г/см^3	0,81	1,82**	5,7	6,7	9,8
Температура плавления, °С	-210	44**	Возгоняется при 610	630	271
Температура кипения, °С	-196	280**		1630	1551

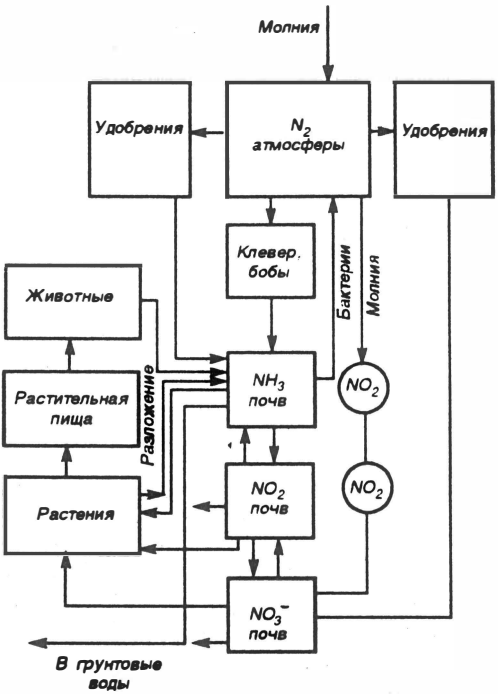
* Примерное значение.

** Для белого фосфора.

Мышьяк и сурьма применяются в виде добавок к свинцу для увеличения твердости, например в типографских сплавах, в токоотводах свинцовых аккумуляторов. Мышьяк и сурьма токсичны (ПДК 0,5 мг/м^3). 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. Газ без цвета и запаха является основным компонентом 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 N≡N (см. §2.5) азот имеет низкую реакционную способность. Атомы его образуют в соединениях в основном ковалентные связи по обменному и донорно-ак-



Р и с . 12.5. Кругооборот азота в природе

цепторному механизму. 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 называется связыванием азота, которое в природе может осуществляться двумя путями: а) образованием оксидов азота при разряде молний; б) превращением азота в аммиак, а затем в нитраты под действием бактерий почвы и корней некоторых растений (клевера, бобовых и др.) . После смерти растений и животных азот белков снова превращается в аммонийные соединения. Так возникает кругооборот азота (рис. 12.5).

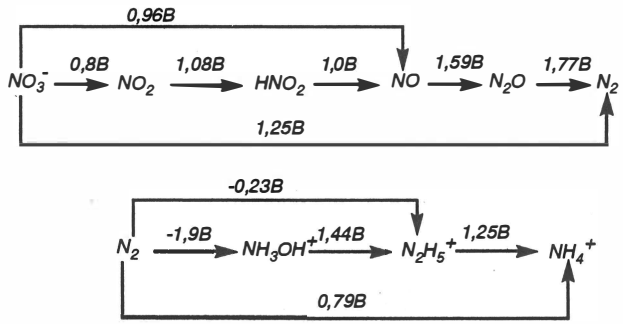
М. Вольпиным, В. Шуром и А. Шиловым была открыта реакция связывания азота в лаборатории при обычных условиях в апротонной и водной средах под воздействием катализаторов – ионов молибдена, ванадия и титана.

Нитраты и соединения аммония попадают в почву также в виде удобрений, которые получают из аммиака, синтезируемому по методу Габера:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Реакция протекает при 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 используется для создания инертной атмосферы при получении металлов, полупроводников, стекла и других материалов.

Соединения азота. Азот в соединениях может иметь 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. Он имеет температуру кипения – 33°С и плавления – —78°С. Аммиак – токсичный газ (ПДК 20 мг/м^3). Основная часть аммиака расходуется на получение удобрений.

Кроме аммиака, имеются еще три водородных соединения азота: гидразин $N_2H_4(H_2N–NH_2)$, гидроксидамин NH_2OH ($H_2N–OH$) и азотоводородная кислота HN_3 (HN–N≡N или NH=N=N). Гидразин при обычных условиях – жидкость, обладающая восстановительными свойствами и имеющая основную реакцию. Используется как восстановитель для удаления кислорода из воды на электростанциях, а также как ракетное топливо. Гидразин и его производные – токсичны (ПДК 0,1 мг/м^3). Азид водорода – малоустойчивая жидкость, разлагающаяся со взрывом. Азид свинца применяется в производстве взрывателей и боеприпасов.

Азот образует шесть оксидов (табл. 12.5).Как видно из табл. 12.5, оксиды азота не могут быть самопроизвольно получены при стандартных состояниях ($\Delta G^0_{p,\,258} > 0$). Тем не менее они достаточно устойчивы, за исключением N_2O_3, легко разлагающегося на NO и NO_2

($\Delta G^0_{p,\,258}$ = -14 кДж/моль), и N_2O_5, который постепенно разлагается на NO_2 и O_2 ($\Delta G^0_{p,\,298}$ = —10,6 кДж/моль).

Таблица 12.5. **Некоторые свойства оксидов азота**

Свойства	Оксиды азота					
	N_2O оксид азота (I)	NO монооксид	N_2O_3 триоксид	NO_2 диоксид	N_2O_4 тетраоксид	N_2O_5 пентаоксид
Состояние при 25°С	Бесцветный газ	Бесцветный газ	Голубая жидкость	Бурый газ	Желтая жидкость	Белый кристалл
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	81,6	90,2	–	33,8	9,7	–
$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	103,6	86,7	162,5	51,8	98,3	114,2
$t_{кип.}$, °С	-88,5	-151,6	–	21	–	33*

* Температура возгонки.

Все оксиды азота, за исключением N_2O, токсичны. Оксид азота (I) (закись азота) применяется в медицине для общего наркоза, он менее вреден, чем другие вещества, используемые для этих целей ($CHCl_3$ и эфир).

Монооксид азота получают в промышленности окислением азота аммиака на Pt–Rh-катализаторе

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

Кислород и азот в молекуле образуют тройную связь :N≡O:. Монооксид азота, имеющий неподеленные пары электронов, может быть лигандом. В последние годы обнаружено, что 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.

Монооксид азота окисляется кислородом

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \; (\Delta G^0_{p,\,298} = -35 \text{ кДж/моль NO})$$

Диоксид азота — сильный окислитель, в нем горят уголь, сера и фосфор. Диоксид азота при понижении температуры димеризуется в N_2O_4. При растворении NO_2 в воде образуются две кислоты

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

С оксидами азота связаны серьезные экологические проблемы (см. гл. 4 и 15). Увеличение их концентрации в атмосфере приводит к образованию азотной кислоты и соответственно кислотных дождей.

Азотистая кислота образуется при растворении N_2O_3 в воде и представляет собой слабый электролит ($K_{д,298} = 4 \cdot 10^{-4}$). Она неустойчива и разлагается по реакции

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Ее соли – нитриты находят применение в качестве окислителей и ингибиторов коррозии. Нитриты токсичны.

Азотная кислота – бесцветная, дымящаяся на воздухе жидкость, имеет температуры кипения 86°С, замерзания (—42°С). Водный раствор ее представляет собой сильный электролит. Она окисляет большинство металлов, за исключением термодинамически устойчивых (см. § 9.3): Au, Pt, Rh , Ir и склонных к пассивации металлов: Ti, Ta , Zr и Hf, Nb. В концентрированной HNO_3 устойчивы Al, Fe, Co, Ni, Cr вследствие образования пассивного слоя на поверхности (см. гл. 10). Сильные восстановители (Ca ,Mg, Zn и др.) восстанавливают HNO_3 до NH_4NO_3. Обычно при растворении металлов в растворе HNO_3 образуются различные продукты, прежде всего NO_2 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 NO, его окислением и растворением NO_2 в воде. Кислота широко используется в технике для производства удобрений (NH_4NO_3), найлона, красителей, лекарств и взрывчатых веществ – тринитротолуола (тола) и тринитроглицерина (динамита).

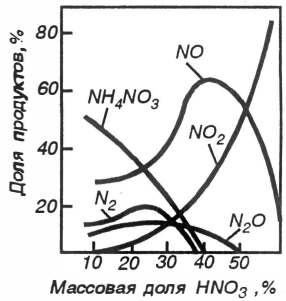
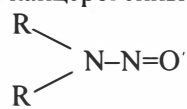


Рис. 12.6. Влияние концентрации HNO_3 на состав продуктов ее восстановления железом

Соли азотной кислоты – нитраты хорошо растворимы в воде. Они используются как удобрения, а 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. Простое вещество может находиться в виде трех аллотропных форм: белый P_4, красный (полимерная структура) и черный (слоистая структура подобно графиту). Белый фосфор имеет тетраэдрическую структуру. Это воскообразное вещество, которое плавится при 44°С. Он весьма химически активен. Белый фосфор очень ядовит (ПДК 0,03 мг/м^3). При нагревании без доступа воздуха до 400°С P_4 переходит в красный фосфор. При 200 °С и давлении 12 ГПа белый фосфор переходит в черный фосфор. Красный и черный фосфоры химически устойчивее белого фосфора и не ядовиты.

Фосфор в природе присутствует во многих минералах. Особенно богаты фосфором апатиты, содержащие $Ca_3(PO_4)_2$.

Фосфор в различных соединениях может иметь, как и азот, степени окисления от —3 до +5, но чаще всего встречаются степени окисления -3, например в фосфине PH_3, +3, например в трихлориде PCl_3 и +5, например в пентахлориде PCl_5. Фосфин и хлориды фосфора токсичны (ПДК 0,2 мг/м^3). При сжигании P_4 образуется оксид фосфора (III) P_4O_6 (при недостатке кислорода) и оксид фосфора (V) P_4O_{10} (при избытке кислорода)

$$P_{4\,(к)} + 3O_2 = P_4O_{6\,(к)}$$

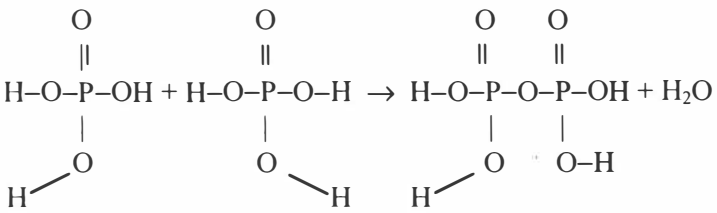
$$P_{4\,(к)} + 5O_2 = P_4O_{10\,(к)}$$

Оба оксида имеют кислотный характер и образуют фосфористую или фосфорную кислоты

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$$

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$$

Наиболее важную роль в технике играет фосфорная (ортофосфорная) кислота. К особенностям фосфорных кислот относится их способность к конденсации, например:



$$2H_3PO_4 \rightarrow H_2O + H_4P_2O_7$$

пирофосфорная кислота

При дальнейшей конденсации образуются полимерные метафосфорные кислоты

$$nH_3PO_4 \rightarrow nH_2O + (HPO_3)_n$$

Фосфорная кислота и ее соли применяются при производстве удобрений, (обычно в виде $Ca(H_2PO_4)_2$), синтетических моющих веществ, в которые входит триполифосфат натрия $Na_5P_3O_{11}$. Эта соль взаимодействует с солями жесткости и повышает pH моющих средств. Фосфор играет очень важную роль в жизнедеятельности растений и животных. Он входит в состав РНК, ДНК и адезинотрифосфата, запасающего энергию и затем передающего ее организму.

Вопросы для самоконтроля

12.18. Какое из следующих соединений при растворении в воде дает кислую, а какое – основную реакцию среды: NO_2, P_4O_6, N_2H_4, NH_4Cl и $NaNO_2$? Напишите последовательную цепь уравнений получения азотной кислоты из азота.

12.19. Смесь, состоящая из (объемные части) HCl – 3 и HNO_3 – 1, называется царской водкой, в которой растворимы золото и платина. Объясните, почему золото и платина не растворимы в HCl и HNO_3, взятых по отдельности, а в их смеси – растворимы. Принимая, что растворение золота описывается уравнением:

$$Au + 4HCl + 3HNO_3 = H[AuCl_4] + 3NO_2 + 3H_2O$$

рассчитайте, какое количество HCl израсходовалось и какое количество NO_2 выделилось, если растворилось 19,7 г золота.

12.20. На основании данных табл. 12.4 объясните, почему в отличие от N_2 фосфор не образует при комнатной температуре молекул P_2.

§12.6. ЭЛЕМЕНТЫ VI А-ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Общие свойства халькогенов. К халькогенам относятся кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Они имеют электронную конфигурацию ns^2np^4. Как в VA-группе, с увеличением атомного номера возрастает атомный радиус, уменьшается энергия ионизации (табл.12.6), электроотрицательность (с 3,5 до 2,0) и усиливаются металлические свойства элементов. Кислород и сера – типичные неметаллы, селен и теллур – полупроводники, а полоний – металл (радиоактивный).

Как видно из табл. 12.6, у неметаллов закономерно возрастают плотность, температуры кипения и плавления с увеличением атомного номера элемента.

Таблица 12.6. **Некоторые свойства атомов и простых веществ элементов VI А-группы**

Свойства	$_{8}O$	$_{16}S$	$_{34}Se$	$_{52}Te$
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 простой связи А–А, кДж/моль	142	266	172	126
Плотность, г/см^3	1,27*	2,07**	4,82	6,25
Температура плавления, °С	-219	119**	221	450
Температура кипения, °С	-183	445**	685	990

* Твердый кислород.

** Ромбическая сера.

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 – это 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 и разложения воды в верхних слоях атмосферы. Энергию эти процессы получают от Солнца. В последние годы наблюдается сокращение лесных массивов из-за вырубки леса и пожаров и площадей с фитопланктоном из-за загрязнения океана.

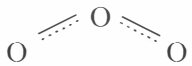
Кислород существует в двух аллотропных модификациях: O_2 и O_3 (озон). Дикислород O_2 (:$\dot{O}\equiv\dot{O}$:) характеризуется высокой энергией диссоциации (495 кДж/моль), поэтому достаточно устойчив и находится в атмосфере в свободном состоянии. При его возбуждении O_2 переходит в химически активную форму (:$\ddot{O}=\ddot{O}$:) и в этом состоянии легко вступает в химические реакции.

Имея два неспаренных *p*-электрона и высокое значение электроотрицательности, кислород является сильным окислителем. Он окисляет многие металлы, образуя оксиды, в которых кислород имеет степень окисления –2, или пероксиды, со степенью окисления кислорода –1. Лишь в соединении со фтором F_2O – кислород имеет степень окисления +2.

В промышленности кислород получают фракционной перегонкой жидкого воздуха (примерно $8\cdot10^7$ т в год) (технический O_2) и электролизом воды (O_2 – высокой чистоты).

Кислород применяется в широких масштабах в сталелитейной промышленности, а также для сварки и резки металлов (ацетиленовое пламя в O_2 имеет температуру до 3000 °С), в реактивных двигателях, органической химии, медицине.

Структурная формула озона



Длина связи 0,13 нм, валентный угол 116,8°.

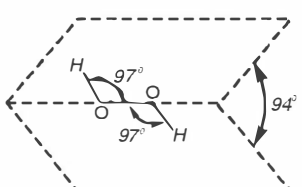
Очень сильным окислителем является озон. Потенциал его восстановления до воды

$$O_3 + 6H^+ + 6e = 3H_2O_{(ж)};\ E^0_{298} = 2{,}07\ В$$

на 837 мВ положительнее потенциала кислородного электрода. Озон в природе образуется по цепному механизму под действием солнечного света (см. §4.2). Озонный слой в верхних слоях атмосферы защищает Землю от губительных ультрафиолетовых лучей (см. гл. 4 и 15). Но будучи токсичным веществом (ПДК 0,1 мг/м^3), озон в нижних слоях атмосферы опасен для здоровья людей. В промышленности O_3 паолучают электрическим разрядом в сухом воздухе и электролизом воды. Озон применяется для обеззараживания воды (см. §12.3). Кислород входит в огромное число органических и неорганических соединений, свойства некоторых из них были рассмотрены в гл. 11, а некоторые другие соединения кислорода будут описаны в последующих главах. В данной главе мы лишь кратко остановимся на некоторых особенностях оксидов и гидроксидов.

Оксиды можно подразделить на кислотные, основные, амфотерные и нейтральные. Оксиды неметаллов и *d*-элементов высокой степени окисления (например CrO_3) имеют кислотный характер. Оксиды металлов с низкой степенью окисления образуют при растворении основания. Амфотерные оксиды образуют металлы с относительно невысокой электроотрицательностью, такие как Al, Pb, Sn, Zn, Ga, Cr (III), Be и др.

Нейтральные оксиды, например CO, NO не реагируют с водой, кислотами и основаниями. Кроме оксидов, кислород образует пероксиды, в которых имеются связи между атомами кислорода, например Na_2O_2 (Na–O–O–Na), H_2O_2 и гиперпероксиды (RbO_2, KO_2).



Р и с . 12.7. Структура пероксида водорода

Пероксид водорода, H_2O_2, представляет собой голубоватую жидкость, имеющую плотность 1,47 г/см^3 при 0°С, температуру замерзания – 0,4° и кипения 150°С. Структура его приведена на рис.12.7. Подобно молекулам воды, молекулы H_2O_2 могут образовывать водородные связи. Пероксид водорода – сильный окислитель. Из-за невысокой энергии связи О–О (см. табл. 12.6), пероксид водорода неустойчив и разлагается на воду и кислород

$$2H_2O_2\,(ж) \rightarrow O_2 + 2H_2O(ж);\ \Delta H^0 = -196\ кДж.$$

Концентрированный H_2O_2 в присутствии даже следов катализатора может разлагаться со взрывом. Пероксид водорода применяют для отбелки тканей и бумаги, обеззараживания воды, как антисептик, а также для реставрации картин, написанных красками с $PbCO_3$, которые чернеют, превращаясь в PbS. При реставрации протекает реакция:

$$PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

Сера, селен, теллур и их соединения. При обычных условиях сера, селен и теллур – твердые вещества (см. табл. 12.6). В природе существуют залежи чистой самородной серы, а также сульфидные руды (FeS_2, ZnS, PbS и др.) и сульфаты. Соединения серы входят в состав горючих ископаемых: углей, нефти и природного газа. В морской воде имеются сульфаты. Самородную 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 встречается в виде селенидов и теллуридов металлов. Их извлекают в основном из анодных шлаков, образующихся при рафинировании меди. Сера существует в нескольких формах. При температурах до 95,5°С устойчива ромбическая сера (α-форма) лимонно-желтого цвета, при температурах выше 95,5°С – моноклинная сера (β-форма) более темного цвета. Та и другая модификации имеют геометрическую структуру восьмичленных гофрированных колец (S_8). Селен и теллур в твердом состоянии образуют зигзагообразные цепи. Сера применяется 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 воздействием света (фотопроводимость). Соответственно селен используется в фотоэлементах, фотоэкспанометрах и ксероксах. В очень небольших количествах он необходим организму человека. При высоких концентрациях (ПДК 2 мг/м^3) селен ядовит. Токсичны и его соединения (ПДК 0,1 — 0,4 мг/м^3). Еще более токсичны теллур (ПДК 0,01 мг/м^3) и его соединения.

Сера, селен и теллур характеризуются в соединениях степенями окисления —2, +2, +4 и +6. Степень окисления -2 они имеют в сульфидах, селенидах и теллуридах. При взаимодействии серной кислоты с сульфидами, например FeS, получают сероводород H_2S, вещество с очень неприятным запахом протухших яиц

$$FeS(к) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2S(г) + Fe^{2+}(aq)$$

Раствор сероводорода является слабой кислотой ($K_{д\,1,298} = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$). Сероводород токсичен (ПДК 10 мг/м^3). Очень токсичны и имеют очень неприятный запах H_2Se и H_2Te. При окислении серы кислородом образуется диоксид серы

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

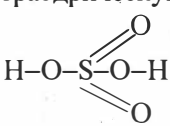
Диоксид серы также образуется при обжиге сульфидных руд. Диоксид серы — бесцветный газ с резким удушливым запахом. При взаимодействии SO_2 с водой образуется слабая сернистая кислота H_2SO_3 ($K_{д\,1,298} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$). Диоксид серы и H_2SO_3 могут быть восстановителями и окислителями. Как восстановитель, SO_2 применяется для отбелки тканей, а также для обработки фруктов при их длительном хранении. Как окислитель, SO_2 используется 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

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

Процесс ускоряется под воздействием катализатора, например V_2O_5. Триоксид серы взаимодействует с водой с образованием серной кислоты

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Серная кислота имеет тетраэдрическую структуру



Серная кислота может растворять SO_3 с образованием пиросерной кислоты

$$H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow H_2S_2O_7$$

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 кислота является сильным окислителем, а ее водный раствор – сильным электролитом . При приготовлении раствора следует приливать кислоту в воду, а не наоборот, из-за опасности разбрызгивания при бурной реакции. Серная кислота в основном

применяется для получения удобрений (более 50% кислоты), а также других химических продуктов, для обработки целлюлозы, очистки нефти и травления металлов.

Вопросы и задачи для самоконтроля

12.21. Назовите следующие соединения: PbS, H_2Se, H_2SeO_4, $KHSO_4$.

12.22. Напишите все уравнения получения серной кислоты из серы.

12.23. Напишите уравнения реакций электровосстановления пероксида водорода до воды и окисления его до кислорода в кислой среде.

12.24. Наличие H_2S в природном газе создает серьезные экологические проблемы при добыче газа. Рассмотрите термодинамическую возможность превращения H_2S до элементарной серы: а) по реакции окисления кислородом воздуха; б) по реакции окисления с помощью SO_2.

Напишите уравнения реакций, рассчитайте, какое количество серы можно получить из 22,4 м^3 H_2S (при нормальных условиях) и сколько потребуется для этого кислорода и SO_2.

§12.7. ЭЛЕМЕНТЫ VII А-ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Свойства галогенов. К галогенам относятся фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At. Свойства искусственно полученного радиоактивного астата, не имеющего практического применения, в учебнике нами не рассматриваются. Галогены имеют электронную конфигурацию ns^2np^5.

Таблица 12.7. **Некоторые свойства атомов и простых веществ галогенов**

Свойства	$_9$F	$_{17}$Cl	$_{35}$Br	$_{53}$I
Атомный радиус, нм	0,072	0,1	0,115	0,138
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1680	1250	1140	1010
Энергия простой связи А–А, 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
Потенциал реакции $A_2(г)+2e \rightarrow 2A^-(aq)$, В	2,87	1,36	1,07	0,54

С увеличением атомного номера возрастает радиус атома и уменьшается энергия ионизации и соответственно ослабляются окислительные свойства элементов (табл. 12.7).

При обычных условиях фтор и хлор — газы (бледно-желтый F_2 и желто-зеленый Cl_2), бром — коричневая жидкость и иод – серо-коричневые кристаллы. Из галогенов в земной коре наиболее распространены хлор и фтор и существенно меньше – бром и иод. Вследствие 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/год) – хлора $4 \cdot 10^4$, брома – 700 и иода — 10.

Галогены, имеющие один неспаренный электрон на внешнем электронном уровне, высокую электроотрицательность (от 4 до 2,5) и относительно небольшую энергию связи в молекулах простых веществ (см. табл. 12.7) – характеризуются высокой реакционной способностью. Все они – сильные окислители (см. табл.12.7). Фтор окисляет воду с выделением кислорода, остальные галогены диспропорционируют в воде с образованием соединений A^- и HAO , например

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Cl^- + HClO + H^+$$

Они легко окисляют многие металлы, фтор может например окислить все металлы, кроме золота и серебра, которые во фторе пассивны. Фтор окисляет все неметаллы, кроме азота и большинства благородных газов, хлор — серу и фосфор.

Фтор применяют для получения различных фтороуглеродов, которые входят в состав смазок и пластмасс. Полимерный фтороуглерод (фторопласт) — обладает высокой химической и термической стойкостью (см.гл.14). Хлор применяется для получения хлорорганических соединений полимеров, для отбелки текстильных материалов и бумаги и для дезинфекции. Бром используется для изготовления фоточувствительных материалов, красителей и лекарств, йод нашел применение в производстве чистых металлов и полупроводниковых материалов, как антисептик, и для иодирования поваренной соли [до 0,02 % KI (масс)]. Все галогены токсичны, ПДК (мг/м^3): фтор – 0,15; хлор – 1; бром – 0,5; иод – 1. При обработке сточных и питьевых вод и отбелке ткани и бумаги хлором образуются хлорорганические соединения, некоторые из них очень токсичны и даже канцерогенны (см. гл.13). Поэтому необходимо заменить хлор для этих целей на другие окислители, например O_2 и O_3.

Соединения галогенов. Фтор в соединениях имеет степень окисления —1, остальные галогены —1, +1, +3, +5 и +7, а хлор и бром также +2 и +4. С водородом галогены образуют устойчивые ковалентные соединения – галогеноводороды. Водные растворы HF – слабая кислота ($K_д' = 5{,}6 \cdot 10^{-4}$) (см. гл. 8), а HCl, HBr и HI – сильные кислоты. Галогеноводородные кислоты реагируют с всеми активными металлами, например

$$Zn + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow H_2 + Zn^{2+} + 2Cl^-$$

Фтороводородная (плавиковая) кислота реагирует с борной кислотой с образованием тетрафтороборводородной кислоты

$$H_3BO_3 + 4HF \rightleftarrows H^+ + BF_4^- + 3H_2O$$

и с диоксидом кремния с образованием сильной гексафторкремниевой кислоты

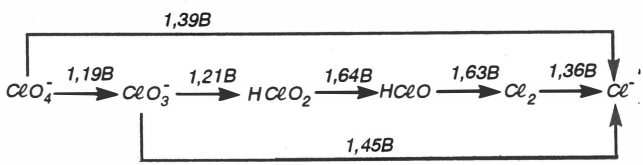
$$SiO_2 + 6HF \rightleftarrows 2H^+ + SiF_6^{2-} + 2H_2O$$

Плавиковая кислота хранится в полимерной или парафиновой посуде, так как растворяет стекло. Галогены образуют кислородсодержащие кислоты (табл.12.8).

Таблица 12.8. **Кислородсодержащие кислоты**

Степень окисления	Формулы кислот	Название	
		кислоты	соли
+1	$HClO$, $HBrO$, HIO	Галогенноватистая	Гипогалогеннат
+3	$HClO_2$ – –	Хлористая	Хлорит
+5	$HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3	Галогенноватая	Галогеннат
+7	$HClO_4$, $HBrO_4$, H_5IO_6	Галогенная	Пергалогеннат

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, а $HClO_2$, $HClO$, $HBrO$, HIO и H_5IO_6 (параперйодная кислота) – слабые кислоты. К сильным окислителям относятся $HClO$ и $HClO_2$, однако они не устойчивые.

Соединения галогенов очень широко применяются, 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 и 15).

Вопросы для самоконтроля

12.25. Почему невозможно получить фтор электролизом водных растворов?

12.26. Составьте уравнения реакций восстановления ClO_4^- до Cl^- и Cl_2 в кислой среде.

12.27. Объясните, почему раствор HF – слабая кислота, а раствор HCl – сильная кислота.

12.28. Можно ли из морской воды получить элементарные хлор, бром и иод? Если такой способ возможен, то напишите схему процесса получения этих веществ и уравнения реакций.

Глава тринадцатая

ЭЛЕМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§13.1. ОСОБЕННОСТИ, ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения углерода (кроме наиболее простых) получили названия 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.

Особенности органических соединений. Органические соединения очень многочисленны и разнообразны, их число превышает 4 млн. Разнообразие органических соединений в значительной мере обусловлено способностью атомов углерода образовывать ковалентные связи друг с другом. Вследствие высокой прочности связей углерод — углерод образуются цепи, состоящие из большого числа углеродных атомов. Цепи могут быть как открытыми, так и замкнутыми (циклы). Углерод взаимодействует со многими другими атомами. С водородом углерод образует соединения, называемые углеводородами. Разнообразие органических соединений также обусловлено явлением изомерии, которое заключается в существовании веществ одинаковых по составу и молекулярной массе, но различных по структуре и пространственному расположению атомов.

К особенностям органических соединений можно также отнести существование гомологических рядов, у которых каждый последующий член может быть произведен от предыдущего добавлением одной определенной для данного ряда группы атомов. Например, в гомологическом ряду предельных углеводородов такой группой является CH_2. Гомологический ряд характеризуется общей формулой, например, C_nH_{2n+2} для предельных углеводородов. В то же время происходит закономерное изменение физических свойств элементов по мере увеличения числа групп.

Для большинства органических соединений характерна относительно невысокая скорость химических взаимодействий при обычных

условиях. Это обусловлено высокой прочностью ковалентной связи углерод — углерод и углерода с другими атомами и относительно малой разностью энергии связи углерода с различными атомами:

Связь	C—H	C—C	C—Cl	C—N	C—S
Энергия связи, кДж	415	356	327	293	259
Разность электроотрицательностей	0,4	0,0	0,5	0,5	0,0

В ряду значений электроотрицательности углерод занимает промежуточное положение между типичными окислителями и восстановителями, поэтому разность электроотрицательностей углерода с многими другими атомами относительно невелика. В силу этого химические связи в органических соединениях, как правило, малополярны. Большинство органических соединений не способно к электролитической диссоциации.

Температура плавления большинства органических соединений относительно невысокая (до 100 — 200°С). При высокой температуре они сгорают на воздухе в основном до оксида углерода и паров воды.

Теория химического строения органических соединений А.М.Бутлерова. В 1861 году А.М.Бутлеров сформулировал основные положения теории химического строения.

1. Атомы в органической молекуле соединяются между собой в определенном порядке в соответствии с их валентностью, что и обуславливает химическое строение молекул.

2. Молекулы с одинаковым составом могут иметь разное химическое строение и соответственно обладать различными свойствами. Такие молекулы называют изомерами. Для данной эмпирической формулы можно вывести определенное число теоретически возможных изомеров.

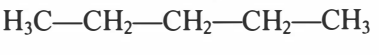
3. Атомы в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга, т.е. свойства атома могут изменяться в зависимости от природы других атомов соединения. Следует отметить, что взаимное влияние испытывают не только связанные атомы, но и непосредственно не связанные друг с другом.

4. Каждое органическое соединение имеет лишь одну химическую формулу.

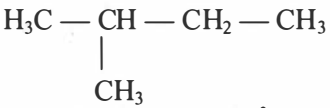
Таким образом, свойства любого вещества могут быть описаны, если известны его химический состав, химическое строение и взаим-

ное влияние атомов. Теория А.М.Бутлерова позволила объяснить особенности свойств органических соединений, в частности явления изомерии.

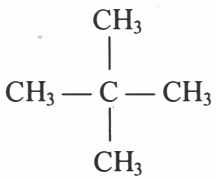
Изомерия. Различают структурную и пространственную изомерию. Структурная изомерия обусловлена различным порядком связей углеродных атомов (изомерия скелета) или различным расположением функциональных групп или кратных связей (изомерия положения). Изомерию скелета можно иллюстрировать изомерами пентана C_5H_{12}:



н-пентан (т.пл. 131,6°C)

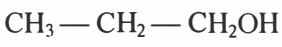


2-метилбутан (т.пл. 160,5°C)



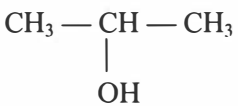
2,2-диметилпропан (т.пл.–20,0°C)

Изомерию положения можно показать на примере пропилового спирта:



пропиловый спирт

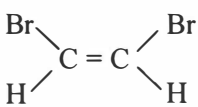
(т.пл. —127 °C)

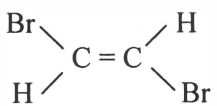


изопропиловый спирт

(т.пл. —88,5 °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 относятся *цис*- и *транс*-изомеры, например изомеры 1,2-дибромэтена:





Оптические изомеры имеют в своем составе один или несколько атомов углерода, связанных с четырьмя различными атомами или

группами атомов. Такие изомеры отличаются друг от друга, как предмет от своего зеркального изображения. Они обладают способностью вращать плоскость поляризованного луча света вправо или влево (L—D-изометрия).

Классификация органических соединений. Органические соединения могут иметь открытую и замкнутую цепи и соответственно называются ациклическими (алифатическими) и циклическими соединениями. Ациклические соединения с ординарными (не кратными) связями между атомами углерода называют предельными, а с двойными или тройными связями между атомами углерода — непредельными соединениями. Циклические соединения подразделяются на карбо- и гетероциклические соединения. К карбоциклическим относятся ароматические и алициклические соединения. Кольца гетероциклических соединений наряду с углеродом содержат другие атомы: азот, кислород, серу, фосфор.

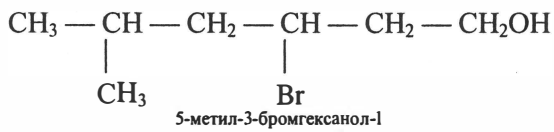
Эти атомы и галогены называются органогенами. В составе органических соединений могут входить также кремний, металлы и другие элементы. Соединения, в молекулах которых содержатся, кроме органогенов, атомы других элементов, образующих химические связи с углеродом, называются элементоорганическими соединениями, в частности соединения, содержащие металлы, называются металлорганическими.

В соответствии с международной систематической номенклатурой названия органических соединений слагаются из словесных обозначений частей, их структуры и знаков, указывающих способ связей этих частей. Основная часть названия соединения состоит из названия самой длинной неразветвленной цепи атомов углерода. Число углеродных атомов в цепи (кольце) обозначают греческими числительными (кроме первых четырех, обозначаемых "мет"—1, "эт"—2, "проп"—3, "бут"—4 атома), например, суффикс "гекс"—6, "окт"—8.

С помощью суффиксов или префиксов обозначают классы соединения. Например, суффикс *-ан* входит в названия предельных соединений (пропан C_3H_8, гептан C_7H_{14}), *-ин* — соединений с тройной связью в основной цепи (пропин CH_2-C≡CH), *-ол* — спиртов, префикс — цикло — циклических соединений.

С помощью суффикса *-ил* обозначают соответствующие радикалы (например, C_2H_5 — этил). Функциональным группам, входящим в состав соединений присвоены соответствующие названия, напри-

мер: COOH — карбокси, SO_3H — сульфо, OH — гидрокси, NH_2— амино, NO — нитрозо. Число одинаковых заменителей обозначают приставками (ди-, три-, тетра- и т.д.), с помощью цифр обозначают порядковые номера углеродных атомов, у которых имеются боковые цепи или функциональные группы. (Для обозначения боковых цепей и функциональных групп используются дефисы, запятые, скобки.) В качестве примера приведем название одного соединения



5-метил-3-бромгексанол-1

Наряду с систематической существуют другие виды номенклатур. До сих пор используют тривиальные названия, которые исторически получили те или иные соединения.

Классификация химических реакций по характеру разрыва химической связи. При протекании химических реакций ковалентные связи в органических соединениях разрываются либо по гомолитическому, либо гетеролитическому механизму. При гомолитическом разрыве связи электронная пара распадается на два электрона и соответственно возникают два атома (или две группы атомов) с неспаренными электронами — радикалы. К гомолитическим относятся реакции радикальной полимеризации, горения органических соединений и др.

При гетеролитическом разрыве связи электронная пара переходит к одному из атомов (или к одной из групп атомов), в результате этого возникают катионы и анионы, которые принимают участие в последующих взаимодействиях. Реакции, возникающие при гетеролитическом разрыве связи, называются гетеролитическими или ионными.

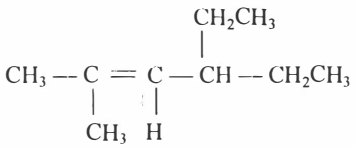
Положительно заряженные ионы, например карбонил-ион $-\overset{|}{\underset{|}{C^+}}$, стремятся в ходе реакции получить электроны, поэтому они называются электрофильными или электроноакцепторными реагентами.

Отрицательно заряженные ионы, например I^-, CH_3COO^-, стремятся отдать электроны или взаимодействовать с такими частями молекул, которые несут положительный заряд, поэтому они называются электронодонорными или нуклеофильными. Большинство органических реакций протекает по гетеролитическому механизму.

Итак, 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.

Вопрос для самоконтроля

13.1. Назовите следующее соединение:

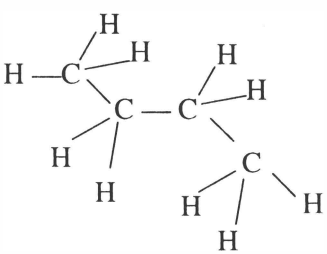


§13.2. УГЛЕВОДОРОДЫ

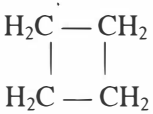
Природа химических связей в углеводородах. Атом углерода в возбужденном состоянии имеет четыре неспаренных электрона.

При образовании химических связей может происходить sp^3-, sp^2- или sp-гибридизация атомных орбиталей углерода (см. гл. 2).

При sp^3-гибридизации возникают четыре равноценные орбитали, расположенные в пространстве относительно друг друга под углом 109,5°. Каждый атом углерода образует четыре ковалентные связи с другими атомами углерода и с атомами водорода. В результате образуются предельные углеводороды или алканы, у которых все валентности углеродных атомов насыщены (а):



а

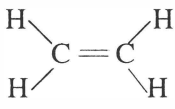


б

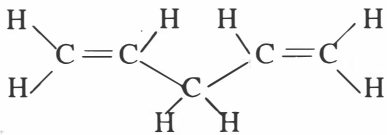
Простая углерод-углеродная связь способна вращаться вокруг своей оси, поэтому происходит постоянное изменение (конформация) формы молекул. Вследствие внутреннего движения в молекулах уг-

леродные цепи могут образовывать кольца (циклы), в результате возникают алициклические соединения или циклоалканы (б).

В случае sp^2-гибридизации у атома углерода появляются три гибридные орбитали и сохраняется одна негибридная *p*-орбиталь. Гибридные орбитали находятся в одной плоскости под углом 120° относительно друг друга, а *p*-орбиталь расположена перпендикулярно этой плоскости. Соответственно атом углерода образует три σ-связи с атомом углерода и атомами водорода и одну π-связь с атомом углерода. При sp^2-гибридизации атомных орбиталей у двух атомов углерода образуются алкены — непредельные углеводороды с одной двойной связью (а), а при sp^2-гибридизации атомных орбиталей у четырех атомов углерода образуются диены (алкадиены) — непредельные углеводороды с двумя двойными связями (б). sp^2-Гибридизация шести



а

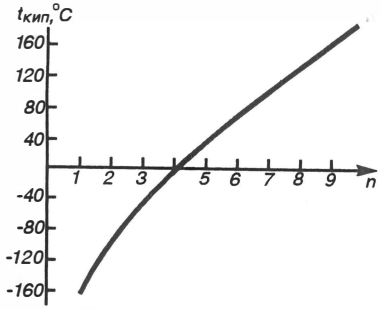


б

атомов углерода приводит к замыканию шестичленного кольца и возникновению плоской молекулы бензола. У каждого атома углерода имеется также по одному негибридизированному *p*-электрону, который в случае бензола является нелокализованным. Эти шесть *p*-электронов образуют сопряженные π-связи и принадлежат всем атомам углерода в молекуле. Поэтому молекула бензола изображается следующей схемой:

При *sp*-гибридизации у атома углерода возникают две гибридные орбитали под углом 180° относительно друг друга и сохраняются две негибридные *p*-орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атом углерода образует две σ-связи с атомом углерода и с атомом водорода и две π-связи с атомом углерода. В результате образуется алкин — непредельный углеводород с тройной связью:

$$H-C\equiv C-H$$



Р и с. 13.1. Зависимость температуры кипения углеводородов от длины углеводородной цепи

Алканы. Гомологический ряд алканов или парафиновых углеводородов характеризуются формулой C_nH_{2n+2}. Низшие алканы являются газами, промежуточные — жидкостями, (рис.13.1), высшие — твердыми веществами. Алканы в основном получают из природного газа, нефти и угля. Вследствие насыщенности и малополярного характера химических связей алканы при обычных условиях химически инертны, не вступают в реакции присоединения, не реагируют со щелочами и кислотами. Однако у них происходит замещение атома водорода галогенами и другими атомами. Такие реакции обычно идут по цепному радикальному механизму. Алканы широко используются как составные части многих видов топлива, также и как смазочные материалы.

Алкены. Это непредельные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n}, имеющие одну двойную связь. Их называют также олефинами или этиленовыми углеводородами. Одним из основных методов их получения является крекинг нефти. Наличие двойной связи в молекуле алкенов обусловливает их высокую реакционную способность. Для алкенов характерна реакция присоединения, в процессе которой разрывается двойная химическая связь, например:

$$\underset{\text{пропен (пропилен)}}{CH_3 - CH = CH_2} + HCl \rightarrow \underset{\text{2-хлорпропан}}{CH_3 - CHCl - CH_3}$$

$$CH_3 - CH = CH_2 + HOH \rightarrow \underset{\text{2-пропанол}}{CH_3 - CHOH - CH_3}$$

Алкены относительно легко полимеризуются, это их свойство используют в технике для получения различных полимерных материалов. Алкены вступают и в реакцию замещения. При потере водорода в процессе замещения образуются радикалы, в названия которых входит суффикс *-енил*, например пропенил — $CH_2 - CH = CH_2$. Радикал этенил $-CH = CH_2$ называют также винилом. В название соединения, образуемого в результате реакции замещения, входит название радикала, например $CH_2 = CHBr$ (бромэтенил или бромвинил).

Диены (алкадиены). Это углеводороды с двумя двойными связями с общей формулой C_nH_{2n-2}. Диеновые углеводороды, как и алкины, относительно легко вступают в реакции присоединения. Значительное отличие в химических свойствах наблюдается между алкенами и диенами с сопряженными двойными связями, у которых двойные связи разделены ординарной связью. Вследствие эффекта сопряжения происходит делокализация π-электронов и более равномерное распределение электронной плотности по молекуле. Соответственно структуру молекулы можно записать в следующем виде:

$$CH_2 \cdots CH \cdots CH \cdots CH_2$$

Такая перестройка приводит к повышению устойчивости молекулы. Возникшие связи (по энергии и длине) занимают промежуточное положение между двойными и ординарными 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:

$$CH_2{=}CH - CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CH{=}CH - CH_2Br$$

Алкадиены с сопряженными двойными связями легко вступают в реакцию полимеризации, на этом их свойстве основано получение каучуков.

Алкины. Это углеводороды с тройной связью с общей формулой C_nH_{2n-2}. Простейший алкин $HC{\equiv}CH$, называемый этином или ацетиленом, широко используется в кислородно-ацетиленовых горелках, в которых пламя имеет очень высокую температуру (3200 К). Алкины, будучи ненасыщенными соединениями, обладают высокой реакционной способностью. Они легко вступают в реакцию присоединения, превращаясь в алкены или алканы и их производные, например:

$$HC{\equiv}CH + HCl \rightarrow ClHC{=}CH_2$$

этин — хлорвинил

$$HC{\equiv}CH + H_2 \rightarrow H_2C{=}CH_2$$

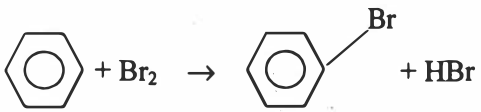
этен

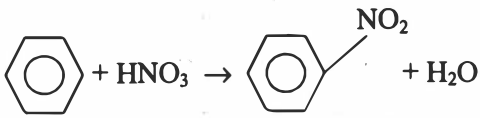
$$HC{\equiv}CH + HOH \rightarrow CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C}{<}_{H}$$

этаналь (ацетальдегид)

Этины также могут полимеризоваться.

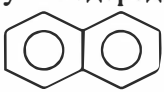
Ароматические углеводороды. Это планарные (плоские) циклические соединения, у которых образуется единая сопряженная система электронов. Типичным представителем ароматических углеводородов является б е н з о л. Как было показано ранее, негибридизированные *p*-электроны атомов углерода в бензоле образуют систему сопряженных нелокализованных π-связей. Все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, по энергии и длине они занимают промежуточное положение между ординарными и двойными связями. Поэтому бензол и его гомологи (C_nH_{2n-6}) достаточно устойчивы, реакции их окисления и присоединения протекают с трудом. Для ароматических углеводородов характерна реакция электрофильного замещения водорода на другие атомы или группы атомов, например:



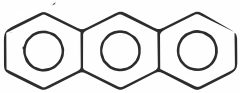


Водород можно также заменить на сульфогруппы —SO_3H, гидроксигруппу OH, алкильные радикалы. В результате реакции замещения образуются соединения, в названия которых входит название радикала фенила — C_6H_5. Ароматические радикалы называют арильными (Ar).

Наряду с моноциклическими существуют полициклические ароматические углеводороды, например:



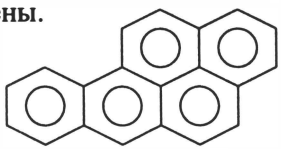
нафталин



антрацен

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) применяются в органическом синтезе, в том числе при получении красителей, кристаллов, сцинтилляционных счетчиков.

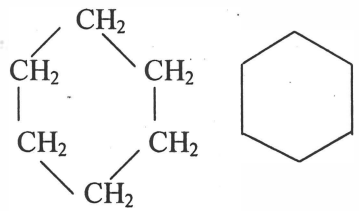
Все ПАУ весьма токсичны, а некоторые из них, особенно бенз(а)пирен, канцерогены.



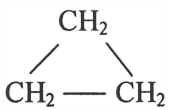
Бенз(а)пирен (БП)

ПДК в воздухе для БП составляет всего 10^{-9} г/м^3. ПАУ попадают в воздух в основном из выхлопов автомобилей и выбросов коксохимических производств. Есть ПАУ и в сигаретном дыме.

Алициклические углеводороды. Циклические углеводороды, не содержащие в своем составе ароматических циклов, называют алициклическими. Непредельные алициклические углеводороды называют циклоалканами или нафтенами:



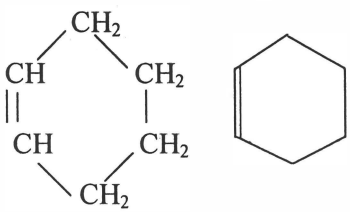
циклогексан



циклопропан

Их получают из некоторых видов нефти, например, из бакинской. Прочность циклов снижается с уменьшением числа атомов углерода в цикле из-за увеличения напряжения вследствие изменения валентных углов при образовании связей. Характерной для циклоалканов является реакция замещения. Малые циклы склонны к реакциям присоединения, сопровождающимся разрывом циклов.

При замещении водорода циклоалканов органическими углеводородными радикалами появляются боковые цепи. Поэтому наряду с гомологическим рядом циклоалканов с общей формулой C_nH_{2n} существуют гомологические ряды циклоалканов, образуемые за счет роста боковых цепей. При этом боковые цепи могут представлять собой как предельные, так и непредельные углеводороды. Существуют также непредельные циклические углеводороды, например циклоалкены:



циклогексен

Таким образом, вследствие особенности электронной конфигурации атома углерода и его способности к гибридизации АО имеется несколько классов углеводородов.

Вопросы для самоконтроля

13.2. Напишите все структурные изомеры гексена.

13.3. Напишите уравнения взаимодействия пентена и пентина с HBr.

§13.3. ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

При замещении одного или нескольких атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов, называемых функциональными группами, получают производные углеводородов: галогенопроизводные, спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и т.д. Введение той или иной функциональной группы в состав соединения, как правило, коренным образом изменяет его свойства. Например, введение карбокси-группы — COOH приводит к появлению кислотных свойств у органических соединений. Сокращенную формулу производных углеводородов можно записать в виде RФ, где R — остаток углеводородов (радикал), Ф — функциональная группа. Например, карбоновую кислоту можно представить формулой RCOOH.

Галогенопроизводные углеводородов. Формулу галогенопроизводного углеводорода можно представить в виде $RHal_n$ (где Hal — галоген, n — число атомов галогена). Вследствие полярности связи галоген — углерод галоген относительно легко замещается на другие атомы или функциональные группы, поэтому галогенопроизводные углеводородов широко используются в органическом синтезе. Прочность связи углерод — галоген растет от йода к фтору ($E_{C—I}$ = =213кДж/моль, E_{C-F}=485 кДж/моль), поэтому фтороуглеводороды имеют высокую химическую устойчивость. Галогенопроизводные углеводородов широко применяются в технике. Так, многие из них (дихлорметан CH_2Cl_2, тетрахлорметан CCl_4, дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$ и др.) используются как растворители.

Вследствие высокой теплоты испарения, негорючести, нетоксичности и химической инертности фтороуглероды и смешанные галогенопроизводные нашли применение в качестве рабочих тел в холодильных устройствах — хладонов (фреонов), например CF_2Cl_2 (хладон 12), CF_2ClBr (хладон 12B1), CHF_2Cl (хладон 22), $C_2H_4Cl_2$ (хладон 114). Хладоны также используются при тушении пожаров. В связи с массовым применением хладонов (фреонов) возникла проблема предотвращения их вредного влияния на окружающую среду, поскольку при испарении хладонов происходит их накопление в

верхних слоях атмосферы, разложение и взаимодействие галогенов с озоновым слоем. На международном уровне принято решение о постепенном уменьшении применения хлоросодержащих фреонов и замене их фторуглеводородами.

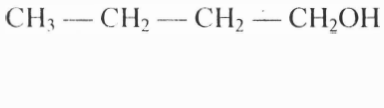
Галогенопроизводные непредельных углеводородов, например $CH_2 = CHCl$ и $CF_2 = CF_2$, служат исходными мономерами для получения ценных полимеров (поливинилхлорида, фторопласта).

С 40-х по 70-е годы для борьбы с вредителями сельского хозяйства и переносчиками болезней широко использовался 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 урожай растений. Однако, бесконтрольное массовое применение этого препарата привело к глобальному загрязнению окружающей среды очень стойким токсичным веществом. В 70-х годах 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 полихлорфенилов (ПДК 0,1 мг/м^3 и ниже). При своевременном изменении технологии ДДТ человечество не имело бы таких тяжелых последствий.

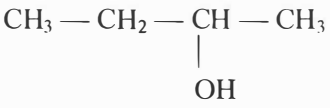
В настоящее время разработаны малотоксичные и легко разлагающиеся пестициды, например пиретроиды, дитиокарбаматы.

Спирты, фенолы и простые эфиры. Спирты — это производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксидные группы. В зависимости от углеводородов, спирты подразделяются на предельные и непредельные, по числу гидроксидных групп в соединении различают одноатомные (например C_4H_9OH) и многоатомные (например, глицерин CH_2OH— — $CHOH$ — CH_2OH) спирты. В зависимости от числа углеродных атомов, соединенных с атомом углерода, у которого расположена гидроксидная группа, различают первичные (— CH_2OH), вторичные (>$CHOH$) и третичные (→COH) спирты.

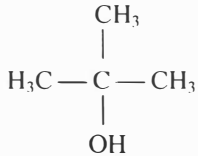
Названия спиртов получают добавлением суффикса *-ол* к названию углеводорода (или *-диол*, *-триол* и т.д. в случае многоатомных спиртов), а также указанием номера атома углерода, у которого расположена гидроксидная группа, например:



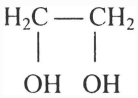
1-бутанол
(первичный спирт)



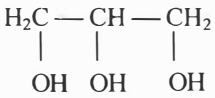
2-бутанол
(вторичный спирт)



2-метил-2-пропанол
(третичный спирт)



1,2-этандиол
(этиленгликоль)



1,2,3-пропантриол
(глицерин)

Из-за полярности связи кислород — водород молекулы спиртов полярны. Низшие спирты хорошо растворимы в воде, однако по мере увеличения числа атомов углерода в углеводородном радикале влияние гидроксидной группы на свойства уменьшается и растворимость спиртов в воде понижается. Молекулы спиртов ассоциированы из-за образования водородных связей между ними, поэтому температуры их кипения выше температур кипения соответствующих углеводородов.

Спирты являются амфотерными соединениями, при воздействии щелочных металлов образуют легко гидролизуемые алкоголяты:

$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + {}^1/_2\, H_2$$

При взаимодействии с галогеноводородными кислотами происходит образование галогенопроизводных углеводородов и воды:

$$C_2H_5OH + HCl \rightarrow C_2H_5Cl + H_2O$$

Однако спирты — очень слабые электролиты.

Простейшим из предельных спиртов является м е т а н о л CH_3OH, который получают из оксида углерода и водорода под давлением, при повышенной температуре в присутствии катализатора:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Метанол используется для получения формадегида, 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 катализаторов некоторые алюмосиликаты. Недостатком метанола является его высокая токсичность (ПДК в воздухе 0,5 мг/м^3).

Этанол C_2H_5OH получают брожением углеводов (сахара или крахмала):

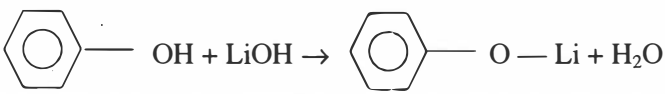
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Исходным сырьем в этом случае служат либо пищевые продукты, либо целлюлоза, которую гидролизом превращают в глюкозу. В последние годы все более широкое применение получает метод каталитической гидратации этилена:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$$

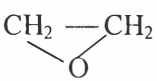
Использование метода гидролиза целлюлозы и гидратации этилена позволяет экономить пищевое сырье. Хотя этанол — один из наименее токсичных спиртов, однако из-за него гибнет значительно больше людей, чем из-за любого другого химического вещества.

При замещении водорода ароматического кольца на гидроксидную группу образуется фенол. Под влиянием бензольного кольца полярность связи кислород—водород возрастает, поэтому фенолы диссоциируют в большей степени, чем спирты, и проявляют кислотные свойства. Атом водорода в гидроксидной группе фенола может быть замещен на катион металла под воздействием основания:

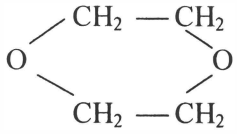


Фенол широко используется в промышленности, в частности, служит сырьем для получения фенолоформальдегидных полимеров. Фенолы и их производные весьма токсичны. Например, ПДК C_6H_5OH в воздухе составляет $2 \cdot 10^{-2}$ мг/м^3.

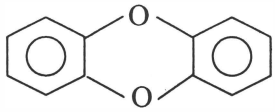
При замещении водорода спиртов или фенолов на углеводородный радикал получают простые эфиры, например $C_2H_5OC_6H_5$ или $C_6H_5OC_6H_5$. К эфирам можно отнести и оксид этилена



который используется для получения полимеров, а также других эфиров. Простыми эфирами являются также диоксан и диоксин.

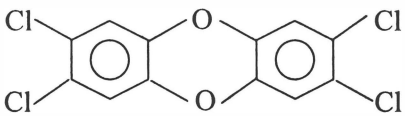


диоксан



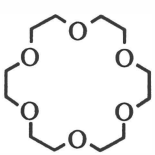
дибензо-пара-диоксин

Галогенопроизводные диоксинов являются сильнейшими ядами. В настоящее время к диоксинам относят большое число соединений, включая полихлор- и бромсодержащие дибензодиоксины и дибензофураны. Наиболее токсичен из них 2,3,7,8-тетрахлорбензо-парадиоксин



Предельно допустимая суточная норма диоксина в разных странах составляет $10^{-14} \div 10^{-11}$ г на килограмм живого веса человека. Диоксин поступает в воздух от предприятий металлургических, деревообрабатывающих и целлюлозно-бумажных отраслей промышленности, 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.

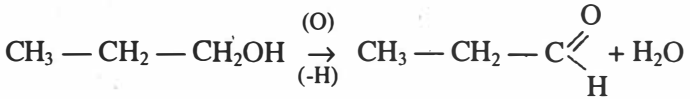
В 1967 г. Ч. Петерсен (США) сообщил о синтезе новых гетероциклических эфиров, содержащих несколько атомов кислорода, соединенных мостиками CH_2CH_2. Они получили название краун-эфиров. В приведенном ниже краун-эфире цифра 18 означает число атомов углерода, а цифра 6 — число атомов кислорода. Краун-эфиры образуют прочные комплексы с ионами щелочных и щелочно-земельных 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 щелочно-земельных металлов. Краун-эфиры нашли примене-



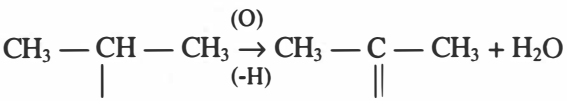
18-Краун-6

ние 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:



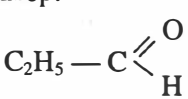
первичный спирт — альдегид



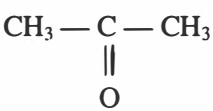
вторичный спирт — кетон

Как видно, при окислении или дегидрировании первичного спирта получается а л ь д е г и д, вторичного спирта — к е т о н. Атом углерода карбонильной группы альдегидов связан с одним атомом водорода и с одним атомом углерода (радикалом). Атом углерода карбонильной группы кетонов связан с двумя атомами углерода (с двумя радикалами).

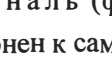
Названия альдегидов и кетонов производят от названий углеводородов, прибавляя суффиксы *-аль* в случае альдегида и *-он* в случае кетона, например:



пропаналь



2-пропанон
(диметилкетон или ацетон)

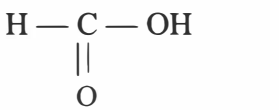
Связь кислород-углерод карбонильной группы альдегидов сильно поляризована, поэтому альдегиды характеризуются высокой реакционной способностью, они являются хорошими восстановителями, легко вступают в реакции замещения, присоединения, конденсации и полимеризации. Простейший альдегид — м е т а н а л ь (формальдегид или муравьиный альдегид)  склонен к самопроизвольной полимеризации.

Его применяют для получения фенолоформальдегидных смол и полиформальдегида.

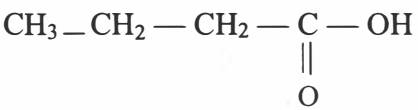
Кетоны обладают меньшей реакционной способностью, чем альдегиды, так как карбонильная группа менее полярна. Поэтому они труднее окисляются, восстанавливаются и полимеризуются. Многие кетоны, в частности ацетон, являются хорошими растворителями.

Карбоновые кислоты. У карбоновых кислот функциональной является карбоксидная группа — COOH. В зависимости от числа карбоксидных групп в молекуле кислоты их подразделяют на одно-, двух- и многоосновные, а в зависимости от радикала, связанного с карбоксидной группой, — на алифатические (предельные и непредельные), ароматические, алициклические и гетероциклические. По систематической номенклатуре названия кислот производят от названия углеводорода, добавляя окончание *-овая* и слово кислота, например бутановая кислота $CH_3CH_2CH_2COOH$.

Однако часто применяют тривиальные названия, сложившиеся исторически, например:

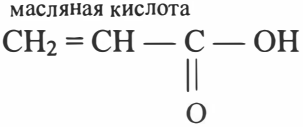


муравьиная кислота

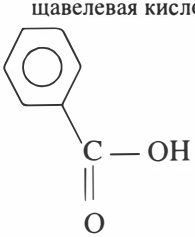


масляная кислота

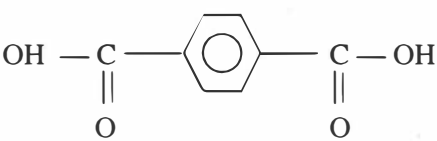
щавелевая кислота



акриловая кислота

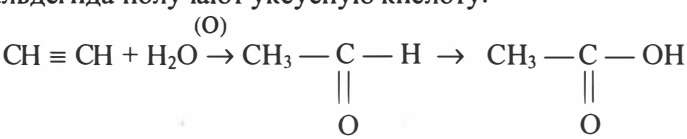


бензойная кислота

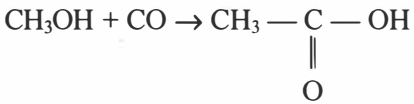


терефталевая кислота

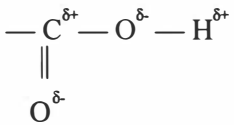
Кислоты обычно получают окислением альдегидов. Например, при гидратации ацетилена с последующим окислением образующегося ацетальдегида получают уксусную кислоту:



Недавно был предложен способ получения уксусной кислоты, основанный на реакции метанола с монооксидом углерода в присутствии родиевого катализатора

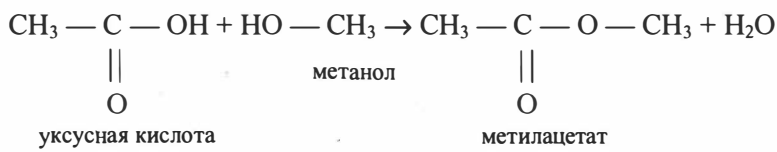


Кислотные свойства карбоксидной группы обусловлены отщеплением протона при электролитической диссоциации кислот. Отщепление протона связано со значительной поляризованностью связи O — H, вызванной смещением электронной плотности от атома углерода к атому кислорода карбоксидной группы

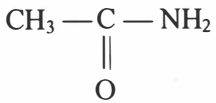


Все карбоновые кислоты — слабые электролиты и в химическом отношении ведут себя подобно неорганическим слабым кислотам. Они взаимодействуют с оксидами и гидроксидами металлов, образуя соли.

К одной из особенностей карбоновых кислот можно отнести их взаимодействие с галогеном, приводящее к образованию галогенозамещенных карбоновых кислот. Из-за присутствия галогенов в молекуле кислоты происходит поляризация связи O — H, поэтому галогенозамещенные кислоты являются более сильными, чем исходные карбоновые кислоты. Со спиртами кислоты образуют сложные эфиры



При замещении гидроксидной группы кислот на аминогруппу — NH_2 образуются амиды кислот, например



Карбоновые кислоты широко применяются в технике. Некоторые из них являются исходными соединениями для получения волокон, пленок

и лаков. Например, терефталевая кислота используется для получения лавсана и терилена, адипиновая кислота $HOOC(CH_2)_4COOH$— нейлона, акриловая кислота — органического стекла.

Амины. При замещении в аммиаке водорода на органические радикалы получают амины. По числу замещаемых радикалов различают первичные $R — NH_2$, вторичные $\begin{matrix} R_1 \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!\!NH$ и третичные $\begin{matrix} R_1 \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!\!N — R_3$ амины. Амин также можно считать производными углеводородов, у которых водород замещен на аминогруппу ($– NH_2$, $>NH$ или $\gtrless N$). Амины, как и аммиак, проявляют основные свойства

$$RNH_2 + HOH \leftrightarrow RNH_3^+ + OH^-$$

При взаимодействии с кислотами они образуют соли

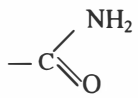
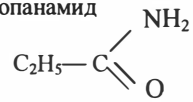
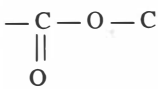
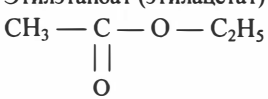
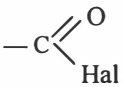
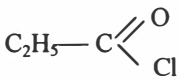
$$RNH_2 + HCl \rightarrow RNH_3Cl$$

Амины являются исходным сырьем для получения красителей, высокомолекулярных и других соединений.

В заключении в таблице 13.1 приведены основные рассмотренные в данном параграфе производные углеводородов и их номенклатура (приставки и суффиксы).

Таблица 13.1. **Основные производные углеводородов**

Тип производного углеводородов	Функциональная группа	Суффикс или префикс	Пример (тривиальное название)
Галогенопроизводные	— Hal	хлоро-, фторо- и т.д.	Фторопропан $CH_3CH_2— CH_2F$
Спирты	— OH	-ол	Пропан-1-ол C_3H_7OH
Альдегиды	$— C\begin{matrix} =O \\ -H \end{matrix}$	-аль	Пропаналь (пропионовый альдегид) C_2H_5CHO
Кетоны	$— C(=O) —$	-он	Пропанон (ацетон) CH_3COCH_3
Простые эфиры	— C — O — C —	этокси-	Этоксиэтан (диэтиловый эфир) $C_2H_5— O — C_2H_5$
Карбоновые кислоты	$— C\begin{matrix} =O \\ -H \end{matrix}$	-овая кислота	Пропановая (пропионовая) кислота C_2H_5COOH
Амины	$— NH_2$	-амин или амино-	Пропиламин $C_3H_7NH_2$

Амиды		-амид	Пропанамид 
Сложные эфиры		-оат	Этилэтаноат (этилацетат) 
Галогенангидриды кислот		-оил галогенид	Пропаноил хлорид 

Вопросы для самоконтроля

13.4. Напишите уравнения реакций взаимодействия 1-пентанола с калием и HBr. Опишите свойства полученных продуктов.

13.5. Напишите уравнения реакции получения 1-бутаналя. Опишите его химические свойства.

13.6. 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 подразделяется по агрегатному состоянию на твердое, жидкое и газообразное, по способу получения — на естественное и искусственное. К твердому виду топлива относятся каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, а также дрова. К жидкому виду топлива относятся нефть и продукты переработки топлива: бензин, керосин, мазут, сланцевое масло и др. К газовому виду топлива относятся природный газ и газообразные продукты переработки жидкого и твердого топлива.

Теплота сгорания топлива. Важнейшей характеристикой топлива является теплота сгорания. *Теплотой сгорания вещества называют тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав этого вещества до образования высших оксидов.* Теплоту сгорания обычно относят к стандартному состоянию (давление 100 кПа), одному молю топлива и называют стандартной теплотой сгорания (см. § 5.2).

В технике термохимические свойства топлива обычно характеризуются его удельной теплотой сгорания, которая равна количеству теплоты, выделяющемуся при сгорании 1 кг жидкого или твердого топлива и 1м^3 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 топлив, и равна 2460÷2880 кДж/кг, так как с увеличением теплоты сгорания растет масса воздуха, необходимого для сжигания топлива.

Твердое топливо и продукты его переработки. Как указывалось ранее, к твердым видам топлива относятся различные виды углей, торф, лигнит, горючие сланцы, древесина. Основным компонентом твердого топлива является углерод (табл. 13.2).

Таблица 13.2. **Содержание углерода в твердых видах топлива и их удельная теплота сгорания**

Топливо	Масс. доли углерода, %	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

Углерод входит в горючую часть, которая кроме него содержит 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 колеблется в широких пределах (см. табл. 13.2).

Для извлечения ценных компонентов и придания более удобного для использования вида твердое топливо подвергают химической обработке. Используются в основном три способа обработки твердого топлива: пиролиз (сухая перегонка), частичное окисление (конверсия) и гидрогенизация. Пиролиз заключается в нагреве угля до 500-600 или 900-1100°С без доступа воздуха. При этом происходит разрыв некоторых химических связей и распад макромолекул, в результате чего образуются газообразные и жидкие продукты и твер-

дый остаток (полукокс при 500-600 и кокс при 900-1100°С). Кокс содержит 90-95% углерода (масс. доли), а также водород, кислород, очень мало азота и серы. Он в основном используется 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 (объемные доли, %): водорода — 50-60, метана — 20-30, оксида углерода 4-6 и др. Коксовый газ используется как топливо и химическое сырье.

Из 1 т угля получают 650÷750 кг кокса, 340÷350 м^3 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 измельченного угля до 900°С, кратковременной (секунды) 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. При взаимодействии воздуха и угля происходят сложные процессы. Основную реакцию можно представить суммарным уравнением (для 1 моль CO):

$$C + {}^1/_2O_2 + (4N_2) = CO + 4(N_2),\ \Delta H^\circ_{298} = -110\ кДж/моль.$$

Из-за наличия значительного количества азота удельная теплота сгорания воздушного газа невелика 3,3-5,0 МДж/м^3.

При обработке раскаленного угля водяным паром (пароводяной конверсии) образуется водяной газ (синтез-газ), состоящий главным образом из водорода и оксида углерода:

$$C + H_2O = CO + H_2,\ \Delta H^\circ_{298} = 131{,}3\ кДж/моль.$$

Так как оба компонента водяного газа являются горючими, то его теплота сгорания достаточно высока: до 12 МДж/м^3. Как видно, при образовании воздушного газа выделяется теплота, а при образовании водяного газа она поглощается. При одновременной обработке угля воздухом и водяным паром получают смешанный (городской) газ, при этом процесс можно провести без подвода теплоты. Из газообразных продуктов частичного окисления угля можно получить жидкое топливо по одной из следующих каталитических реакций:

$$n\mathrm{CO} + (2n+1)\mathrm{H_2} = (\mathrm{C}n\mathrm{H_{2n+2}}) + n\mathrm{H_2O}$$ (метод Фишера—Тропша)

$$2n\mathrm{CO} + n\mathrm{H_2} = (\mathrm{CH_2})_n + n\mathrm{CO_2}$$

$$\mathrm{CO} + 2\mathrm{H_2} = \mathrm{CH_3OH}$$

При гидрогенизации измельченное твердое топливо реагирует с водородом в присутствии катализаторов при температуре около 500°С и высоком давлении. В результате реакции образуются жидкие и газообразные продукты: бензин, минеральные масла, метан и др.

Таким образом, при химической обработке твердого топлива получают ценные газообразные продукты. Такую газификацию топлива можно провести и под землей, на месте залегания угля. Идея о подземной газификации угля, высказанная еще Д.И.Менделеевым, 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 ее входят также другие органические соединения. Основные элементы нефти: углерод и водород (93-96%), а также кислород, азот и сера. Нефть обычно содержит небольшие количества влаги и неорганических примесей. Теплота сгорания нефти достаточно высокая и составляет 40-46 МДж/кг. Нефть обычно подвергают обработке — перегонке или крекингу, а также очищают от серы. При фракционной перегонке нефти при атмосферном давлении до температуры 300-360°С получают бензин, керосин и дизельное топливо (табл. 13.3). Остальная часть (мазут) либо применяется как топливо в паровых котлах или промышленных печах, либо подвергается перегонке под вакуумом (4-6 кПа). В результате получают масляные дистилляты, парафин и гудрон (табл. 13.3). Для увеличения выхода низкокипящих фракций крупные молекулы высококипящих фракций нефти расщепляют на более мелкие молекулы. Этот процесс называется *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).

Таблица 13.3. **Углеводородные фракции, выделяемые при перегонке нефти**

Фракции	Число атомов углерода в молекуле	Плотность, г/см^3	Диапазон температур кипения, °С	Массовая доля из нефти Западной Сибири, %	Основные области применения
Газовая	C_1 — C_5	—	-160÷+30	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} и выше	0,85 и выше	350÷600	22	Смазка, электроизоляция, консервация механизмов
Парафин	C_{20} — C_{35}	0,88÷0,92	40 — 65 (плавление)	22	Пропитка бумаги, дерева, ткани, изготовление свечей и смазок для электроизоляции
Гудрон	C_{35} и выше	0,95÷1,0	Вязкая масса	20	Для получения смазок, битума и нефтяного кокса

*Бензиновая фракция может быть разделена на низкокипящую бензиновую фракцию (35÷100°С, от C_5 до C_8) и на лигроин или нафту (от C_8 до C_{12} с температурой кипения 80—180°С).

Газовое топливо. Различают несколько видов горючих природных газов:

а) природный газ из газовых месторождений, в основном состоящий из метана (об. доли 85-95 %) и других углеводородов (в основном C_2-C_4), диоксида углерода, азота, а иногда включающий серосодержащие и другие компоненты;

б) попутные нефтяные газы, включающие метан (об. доли 40-80%) и другие углеводороды (в основном C_2-C_5), азот, диоксид углерода и другие;

в) газы газовых конденсатов, находящиеся под высоким давлением (10-60 МПа) и содержащие парообразные бензино-керосиновые фракции;

г) газовые гидраты (клатраты), находящиеся в полостях кристаллической решетки льда. Оценки показывают, что запасы природного газа в клатратах значительно превышают запасы природного газа в свободном состоянии.

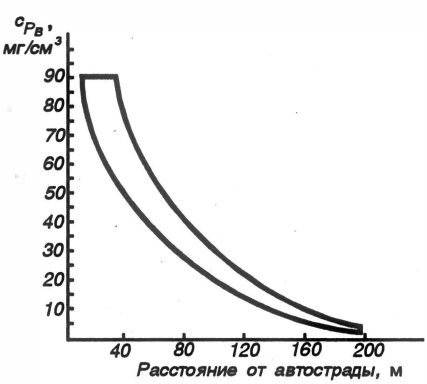
Природные газы используют как топливо (удельная теплота сгорания 31÷38 МДж/м^3) и как химическое сырье. Из природных газов извлекают также серу, благородные газы и другие вещества.

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 используется твердое (уголь, сланцы и др.), жидкое и газовое топливо. Основным видом жидкого топлива, применяемого на электростанциях и в промышленности, являлся мазут. На новых тепловых электростанциях в нашей стране нефтепродукты в качестве топлива практически уже не применяются. 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 используется 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 двигате-

ля. Верхний допустимый предел сжатия зависит от октанового числа топлива, которое характеризует его антидетонационную стойкость. Наличие в топливе ароматических углеводородов или предельных углеводородов разветвленного строения, имеющих большое число коротких боковых цепей, снижает детонационную способность топливно-воздушной смеси. Предложена условная шкала октановых чисел, в которой за 100 принимается октановое число изооктана $(CH_3)_3 — C — CH_2 — CH — (CH_3)_2$, смесь которого с воздухом детонирует при высоких степенях сжатия, за нуль принимается октановое число *н*-гептана $CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_3$, смесь которого с воздухом легко детонирует. Смешением изооктана и *н*-гептана можно получить жидкости с любым октановым числом, которые могут быть эталонами для определения октанового числа топлива. Детонацию можно предотвратить введением в топливо антидетонаторов, способствующих обрыву цепей в цепных реакциях горения. В качестве антидетонаторов обычно используется тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, свинец и его соединения токсичны. Например, ПДК тетраэтилсвинца в рабочей зоне составляет всего $5 \cdot 10^{-4}$ мг/м^3. При сжигании бензина соединения свинца попадают с выхлопами в окружающую среду. Например, содержание свинца в почве около автострады (рис. 13.2) в десятки и сотни раз превышает фоновые (10 мг/кг).

Октановое число топлива увеличивается в результате его каталитического крекинга или риформинга (гидрирования бензинов на платиновом катализаторе). Применяются 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/м^3), особенно этилированные.



Р и с. 13.2. Накопление свинца в почве в зависимости от расстояния от автострады

В дизелях и газотурбинных установках используется дизельное топливо. Основным требованием, предъявляемым к этому топливу, является быстрое воспламенение и плавное горение. Легче всего воспламеняются алифатические предельные и олефиновые углеводороды, труднее — ароматические соединения. В дизельное топливо добавляются присадки:

антикоррозионные, антиокислительные, инициирующие воспламенение (изопропилнитрит), противодымные (ацетонитрил, метиланилин) и др. Дизельное топливо токсично.

Итак, 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 ипользуемых в различных областях техники.

Задачи и вопросы для самоконтроля

13.7. Рассчитайте удельную теплоту сгорания метанола при стандартных состояниях и 298К.

13.8. Рассчитайте удельную теплоту сгорания синтез-газа, состоящего из 0,5 мол. долей CO и 0,5 мол. долей H_2, при стандартных состояниях и 298К.

13.9. Рассчитайте стандартный тепловой эффект, константу равновесия реакции получения метанола из H_2 и CO при 298К. Определите температуру, при которой наступит равновесие этой реакции при стандартных состояниях.

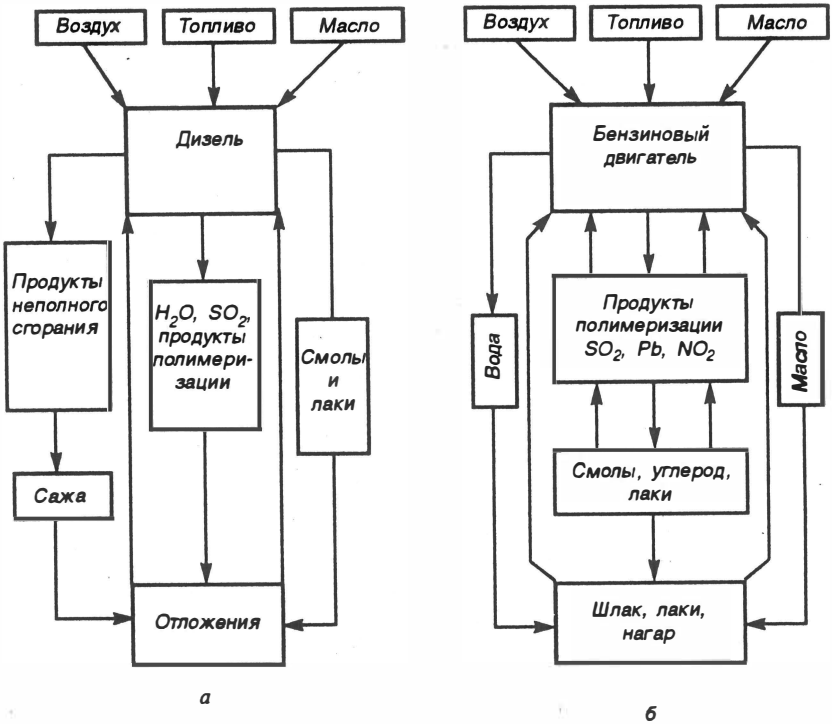
13.10. Укажите формулы углеводородов легкокипящих фракций перегонки нефти (до керосина), принимая углеводороды предельными.

§13.5. ХИМИЯ СМАЗОК, ОХЛАЖДАЮЩИХ И ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Смазочные материалы. Все смазочные материалы подразделяются на моторные, трансмиссионные, турбинные, компрессорные и приборные. К ним предъявляются 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, химической 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, а 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).



Р и с . 13.3. Схема процессов образования загрязнений и отложений в дизеле (*а*) и бензиновом двигателе (*б*)

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 используются и синтетические масла: полиэфирные (на основе сложных эфиров дикарбоновых кислот), диалкилбензольные, полиэтиленгликолевые и фосфорорганические.

Полиэфирные масла, обладающие высокой стойкостью против окисления, коррозийной инертностью, хорошими смазывающими и

вязкостными свойствами, нашли применение в турбореактивных и турбовинтовых двигателях авиации.

Диалкилбензольные масла, сочетающие хорошие низкотемпературные свойства со стойкостью к окислению, противоизносными качествами, применяются 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 применяются остаточные масла, например, нигрол. В масла вводятся различные присадки: противоизносные и противозадирные (например, триэфир дитиофосфорной кислоты, MoS_2), противопенные, например, полисилоксаны и др.

Пластические (консистентные) смазки используются в подшипниках качения, шарнирах, направляющих и других узлах трения, работающих при температурах от —60 до +350°С. Это мазеобразные продукты, получаемые введением загустителей в минеральные масла.

Загустителями обычно служат мыла: кальциевые (солидол и униол), литиевые (литол), натриевые (консталин). 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 используются слоистые материалы (см.§ 4.4): графит, дисульфиды молибдена MoS_2 и вольфрама WS_2, диселениды молибдена $MoSe_2$, вольфрама WSe_2, ниобия $NbSe_2$, нитрид бора. Твердые смазки применяются 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. Охлаждающие жидкости отводят теплоту 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 применяется вода, нефтяные масла, антифризы, эмульсии масел в воде (эмульсолы).

К наиболее распространенным антифризам относятся водные растворы этиленгликоля $HOCH_2CH_2OH$. Минимальную температуру замерзания имеет смесь, содержащая 66,7 % (масс. доли) этиленгликоля ($t_{зам}$= —75°С) (см.§8.1). Следует отметить, что этиленгликоль очень токсичен (ПДК в рабочей зоне 0,1 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 (–40°С) имеет смесь глицерина 70% (по массе) и воды 30%, 50%-ный раствор метанола ($t_{зам}$= –43°С).

Для охлаждения и смазки режущих инструментов применяются эмульсолы — водные 3—10%-ные эмульсии нефтяных масел. Они содержат также эмульгаторы (соли карбоновых кислот и сульфокислот), стабилизаторы, например спирт, и присадки (антикоррозионные, антипенные, бактерицидные и др.).

Гидравлические жидкости. Гидравлические жидкости являются рабочими телами в гидравлических системах, в которых производится передача механической энергии через жидкую фазу. Эти жидкости используются в гидроприводах самолетов, экскаваторов, кранов, бульдозеров, промоборудования, в тормозах и амортизаторах автомобилей и тракторов. К ним предъявляются требования химической и физической стабильности, химической и коррозионной инертности, высоких модуля объемной упругости, температур воспламенения и кипения, хороших смазочных и противоизносных свойств.

Их рабочие температуры лежат в широких пределах от —60 до +200°С, давления от 0,1 до 50 МПа. Основой большинства гидравлических жидкостей служат нефтяные масла высокой степени очистки. Некоторые гидравлические жидкости изготавливаются на водно-глицериновой (негорючесть) и спиртово-глицериновой основах, на базе фторхлоруглеродов. Тормозные жидкости получают на основе гликолей и их эфиров и спиртокасторовых смесей.

Таким образом, химиками разработано очень большое количество смазочных, охлаждающих и передающих энергию жидкостей, имеющих сложный химический состав.

Вопросы для самоконтроля

13.11. Объясните, почему присутствующая в смазке сера вызывает коррозию металлов.

13.12. Объясните, почему в качестве твердых смазок нашли применение слоистые соединения.

13.13. Почему температура замерзания смеси этиленгликоль — вода значительно ниже температуры замерзания как воды, так и этиленгликоля?

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Полимеры – высокомолекулярные соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов. Молекулы полимеров, называемые также макромолекулами, состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Вследствие большой молекулярной массы макромолекул полимеры приобретают некоторые специфические свойства. Поэтому они выделены в особую группу химических соединений.

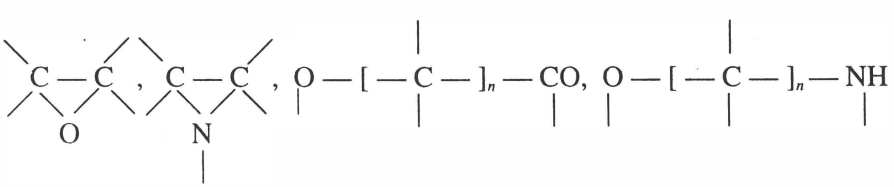
Отдельную группу также составляют олигомеры, которые по значению молекулярной массы занимают промежуточное положение между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями.

Различают неорганические, органические и элементоорганические полимеры. Органические полимеры, в свою очередь, подразделяют на природные и синтетические. В настоящей главе рассматриваются в основном органические синтетические полимеры.

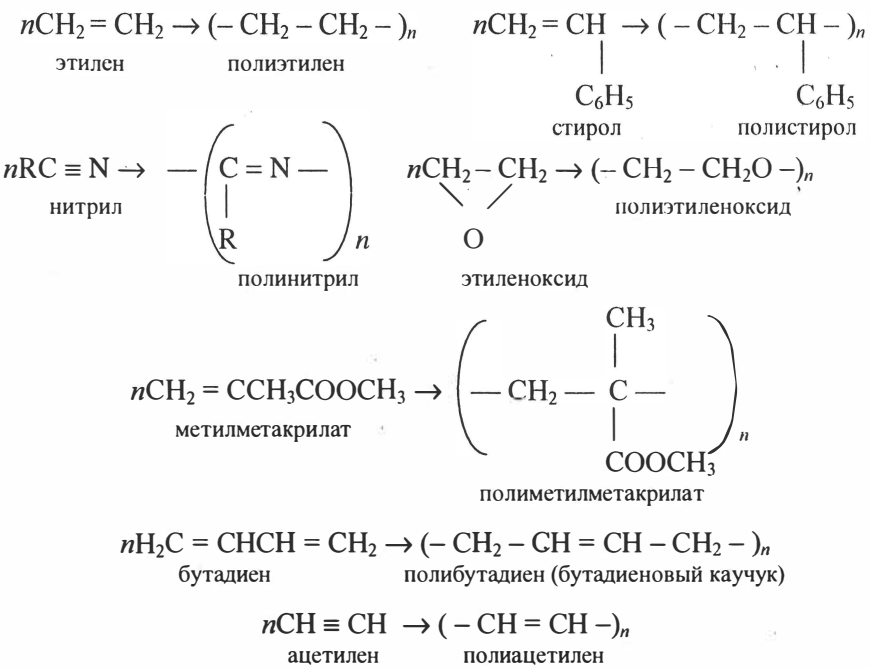
§ 14.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры получают методами полимеризации или поликонденсации.

Полимеризация (полиприсоединение). *Это реакция образования полимеров путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера).* Большой вклад в изучении процессов полимеризации внесли отечественные ученые С.В.Лебедев, С.С.Медведев и др. и 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 используются соединения с кратными связями: C≡C, C≡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 полимеризации.

При радикальной полимеризации процесс инициируется свободными радикалами. Реакция проходит через несколько стадий: а) инициирование; б) рост цепи; в) передача или обрыв цепи:

а) инициирование – образование активных центров – радикалов и макрорадикалов — происходит в результате теплового, фотохимиче-

ского, химического, радиационного или других видов воздействий. Чаще всего инициаторами полимеризации служат пероксиды, азосоединения (имеющие функциональную группу – N = N –) и другие соединения с ослабленными связями. Первоначально образуются радикалы, например:

$$(C_6H_5COO)_2 \xrightarrow{t} 2C_6H_5COO^{\bullet}(R^{\bullet})$$

пероксид бензоила

Затем образуются макрорадикалы, например при полимеризации хлорвинила:

$$R^{\bullet} + CH_2 = CHCl \rightarrow RCH_2 - CHCl^{\bullet}$$

$$RCH_2 — CHCl^{\bullet} + CH_2 = CHCl \rightarrow RCH_2 — CHCl — CH_2 — CHCl^{\bullet}$$ и т.д.;

б) рост цепи происходит за счет присоединения к радикалам образующихся мономеров с получением новых радикалов;

в) передача цепи заключается в переносе активного центра на другую молекулу (мономер, полимер, молекулы растворителя):

$$R-(-CH_2-CHCl-)_n-CH_2-CHCl^{\bullet}+CH_2=CHCl \rightarrow$$
$$\rightarrow R-(-CH_2-CHCl-)_n-CH_2-CH_2Cl+CH=CHCl^{\bullet}$$

В результате рост цепи прекращается, а молекула-передатчик, в данном случае молекула мономера, инициирует новую реакционную цепь. Если передатчиком служит полимер, то может произойти разветвление цепи.

В стадии обрыва цепи происходит взаимодействие радикалов с образованием валентно-насыщенных молекул:

$$R-(-CH_2-CHCl-)_n-CH_2-CHCl^{\bullet} + R-(-CH_2-CHCl-)_n-CH_2-CHCl^{\bullet} \rightarrow$$
$$\rightarrow R-(-CH_2-CHCl-)_n-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-(-CH_2-CHCl)_n-R$$

Обрыв цепи может также произойти при образовании малоактивных радикалов, которые не способны инициировать реакцию. Такие вещества называют ингибиторами.

Таким образом, регулирование длины и соответственно молекулярной массы макромолекул можно осуществлять с помощью инициаторов, ингибиторов и других веществ. Тем не менее передача и обрыв цепи могут происходить на различных этапах роста цепи, поэтому макромолекулы имеют различную молекулярную массу, т.е.

полидисперсны. Полидисперсность является отличительной особенностью полимеров.

Радикальная полимеризация служит промышленным способом синтеза многих важных полимеров таких, как поливинилхлорид $[-CH-CHCl-]_n$, поливинилацетат $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$, полистирол $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$, полиакрилат $[-CH_2-C(CH_3)(COOR)-]_n$, полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$, полидиены $[-CH_2-C(R)=CH-CH_2-]_n$, и различных сополимеров.

Ионная полимеризация также 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 используются элекронодонорные вещества и соединения, в том числе щелочные и щелочноземельные металлы, алкоголяты щелочных металлов и др. Часто одновременно используется несколько инициаторов полимеризации.

Рост цепи можно записать уравнениями реакции:

при катионной полимеризации и

$$M_n^+ + M \rightarrow M_{n+1}^+$$

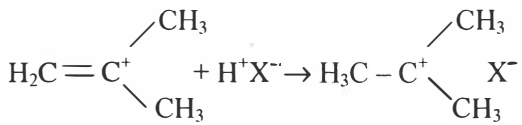
при анионной полимеризации

$$M_n^- + M \rightarrow M_{n+1}^-$$

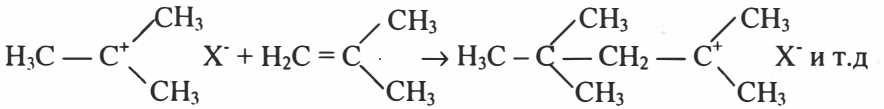
Рассмотрим в качестве примера катионную полимеризацию изобутилена с инициаторами $AlCl_3$ и H_2O. Последние образуют комплекс

$$AlCl_3 + H_2O \leftrightarrow H^+[AlOHCl_3]^-$$

Обозначив этот комплекс формулой H^+X^-, процесс инициирования 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 используется в производстве полиизобутилена $[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$, полиформальдегида $[-CH_2O-]_n$, полиамидов, например поли-ε-капроамида (капрона) $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$, синтетических каучуков, например бутадиенового каучука $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$.

Методом полимеризации получают $^3/_4$ всего объема выпускаемых полимеров. Полимеризацию проводят в массе, растворе, эмульсии, суспензии или газовой фазе.

Полимеризация в массе (в блоке) – это полимеризация жидкого мономера (мономеров) в неразбавленном состоянии. При этом получают достаточно чистый полимер. Основная сложность проведения процесса связана с отводом теплоты. При полимеризации в растворе мономер растворен в растворителе. При таком способе полимеризации легче отводить теплоту и 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 применяется в промышленности для получения каучуков, полистирола, поливинилхлорида, поливинилацетата, полиметилакрилата и др.

При суспензионной полимеризации (полимеризации в суспензии) мономер находится в виде капель, диспрегированных 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 применятся для получения полипропилена и других полимеров.

Поликонденсация. *Реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две или более функциональные группы, сопровождающаяся образованием низкомолекулярных продуктов* (H_2O, NH_3, HCl, CH_2O и др.), *называется поликонденсацией.* Существенный вклад в изучении 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:

$$2NH_2–(CH_2)_5–COOH \rightarrow$$

аминокапроновая кислота

$$\rightarrow NH_2–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–COOH + H_2O\rightarrow$$

$$NH_2–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–COOH + NH_2–(CH_2)_5–COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow NH_2–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–COOH+ H_2O \text{ и т.д.}$$

Конечным продуктом будет поли-ε-капроамид $[–CO–NH–(CH_2)_5–]_n$.

Поликонденсация соединений с тремя или более функциональными группами называется трехмерной. Примером трехмерной поликонденсации служит взаимодействие мочевины и формальдегида:

$$NH_2–CO–NH_2 + CH_2O \rightarrow NH_2–CO–NH–CH_2OH$$

$$NH_2–CO–NH–CH_2OH + CH_2O \rightarrow CH_2OH–NH–CO–NH–CH_2OH$$

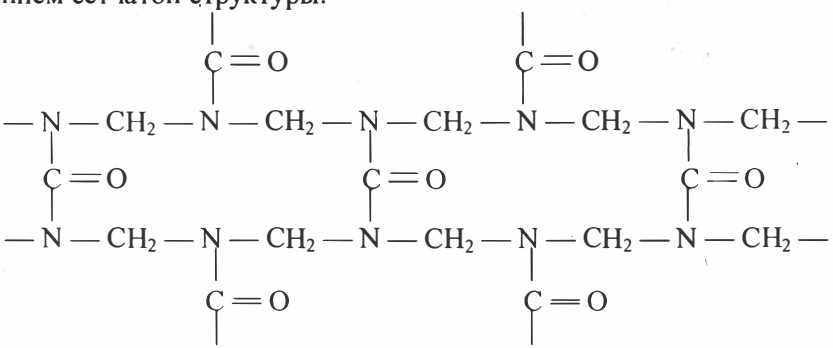
$$2\ CH_2OH–NH–CO–NH–CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2O + CH_2OH–NH–CO–NH–CH_2–O–CH_2–\ NH–CO–NH–CH_2OH$$

На первом этапе синтезируется олигомер линейной структуры:

$$[–CH_2–\ NH–CO–NH–CH_2–O]_n$$

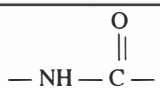
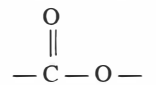
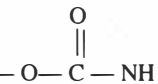
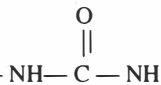
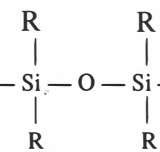
На втором этапе при нагревании в кислой среде происходит дальнейшая поликонденсация олигомера с выделением CH_2O и возникновением сетчатой структуры:



Такой полимер невозможно превратить в исходное состояние, он не обладает термопластичными свойствами и называется термореактивным полимером.

Кроме рассмотренной химической связи 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, возникающих при их поликонденсаци**

Полимеры	Связи	Примеры полимеров
Полиамиды		Найлон, капрон
Полиэфиры		Полиэтилентерефталат, терилен
Полиуретаны		Вайрин, ликра
Полимочевины		Полинонаметиленмочевина,уралон
Силиконы		Диметилсилоксановый каучук (см. §14.4)

Так как в процессе поликонденсации наряду с высокомолекулярными образуются низкомолекулярные продукты, то элементные составы полимеров и исходных веществ не совпадают. Этим поликонденсация отличается от полимеризации. Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму, при этом промежуточные продукты являются стабильными, т.е. поликонденсация может остановиться на любой стадии. Образующиеся низкомолекулярные продукты реакции (H_2O, NH_3, HCl, CH_2O и др.) могут взаимодействовать с промежуточными продуктами поликонденсации, вызывая их расщепление (гидролиз, аминолиз, ацидолиз и др.), например:

$$-\text{NH–CO–}(\text{CH}_2)_5\text{–NH–CO–}(\text{CH}_2)_5\text{–} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$

$$\rightarrow -\text{NH–CO–}(\text{CH}_2)_5\text{–NH}_2\text{–HO–CO–}(\text{CH}_2)_5$$

Поэтому низкомолекулярные продукты приходится удалять из реакционной среды.

Монофункциональные соединения, присутствующие в реакционной среде, взаимодействуют с промежуточными продуктами, образуя нереакционноспособные соединения. Это приводит к обрыву цепи, поэтому исходные мономеры должны быть очищены от монофункциональных соединений. Монофункциональные соединения могут образовываться в ходе реакции из-за термической или окислительной деструкции промежуточных соединений. Это приводит к остановке реакции поликонденсации и уменьшению молекулярной массы полимера.

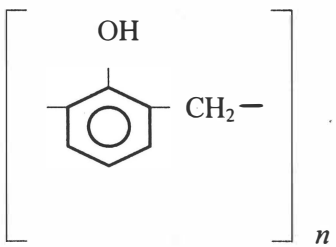
Поликонденсацию проводят либо в расплаве, либо в растворе, либо на межфазной границе.

Поликонденсацию в расплаве ведут без растворителей, нагревая мономеры при температуре на 10—20 °С выше температуры плавления (размягчения) полимеров (обычно 200—400°С). Процесс начинается в среде инертного газа и заканчивается в вакууме.

При поликонденсации в растворе используют растворитель, который также может служить абсорбентом низкомолекулярного продукта.

Межфазная поликонденсация происходит на границе раздела фаз газ — раствор или двух несмешивающихся жидкостей и обеспечивает получение полимеров с высокой молекулярной массой.

Методом поликонденсации получают примерно четвертую часть выпускаемых полимеров, например поли-ε-капроамид (капрон), полигексаметиленадипинамид (найлон) [—$NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO$—]$_n$, полиэфиры (полиэтилентерефталат [–(–OC)C_6H_4(CO)OCH_2CH_2–]$_n$), полиуретаны [–OROCONHR′NHCO–]$_n$, полисилоксаны [–SiR_2–O–]$_n$, полиацетали [– OROCHR' –]$_n$, фенолоформальдегидные смолы



мочевиноформальдегидные смолы и др.

Таким образом, полимеры получают методами полимеризации и поликонденсации. Полимеризация протекает по цепному механизму. При поликонденсации образуются как полимеры, так и низкомолекулярные продукты.

Вопросы для самоконтроля

14.1. Напишите структурную формулу винилацетата. Приведите схему полимеризации этого соединения.

14.2. Приведите схему сополимеризации акрилонитрила, CH_3CH_2CN и винилацетата.

14.3. Приведите схему поликонденсации терефталевой кислоты $C_6H_4(COOH)_2$ и этиленгликоля.

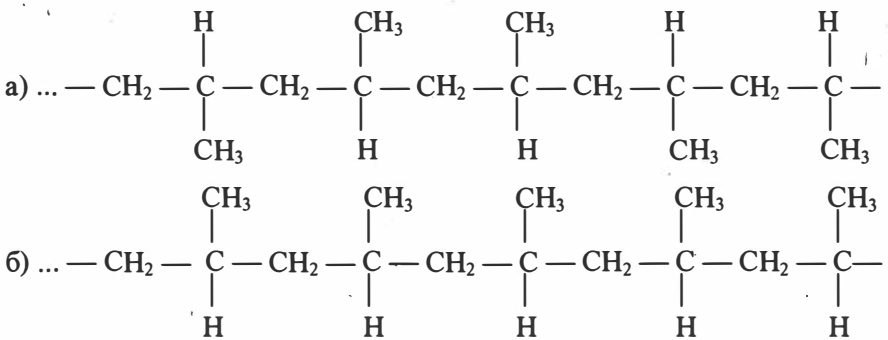
§14.2. СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

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, росте боковых цепей за счет сополимеризации и другими причинами. Разветвленные полимеры образуются при поликонденсации многофункциональных соединений, а также в результате прививки к макромолекулам боковых цепей. Прививки проводят либо путем взаимодействия полимеров с олигомерами или мономерами, или 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 ординарных связей постоянно изменяют свою пространственную форму, или, другими словами, имеют много конформационных структур. Это свойство обеспечивает гибкость макромолекул, которые могут изгибаться, скручиваться, распрямляться. Поэтому для линейных и разветвленных полимеров характерно 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 выраженны-

ми. 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, у которых отдельные звенья расположены в пространстве бессистемно, имеют нерегулярную структуру. В качестве примера приведем полипропилен нерегулярной (а) и регулярной (б) структуры:



Стереорегулярные полимеры обычно получают методом ионной поляризации с использованием комплексных катализаторов. Стереорегулярной структурой обладают натуральный каучук, а также некоторые синтетические полимеры, например полиизобутилен, полиэтилен, полипропилен. Стереорегулярность структуры изменяет тепловые и механические свойства полимеров.

Кристаллическое состояние полимеров. Большинство полимеров обычно находится в аморфном состоянии. Однако некоторые полимеры в определенных условиях могут иметь кристаллическую структуру. Способностью кристаллизоваться обладают лишь стереорегулярные полимеры. Благодаря регулярной структуре и гибкости макромолекулы могут сближаться друг с другом на достаточно близкое расстояние, чтобы между ними возникли эффективные межмолекулярные взаимодействия и даже водородные связи, которые приводят к упорядочению структуры. Процесс кристаллизации полимера протекает через несколько стадий. На первой стадии возникают *пачки* – ассоциаты упорядоченно расположенных молекул. Из па-

чек образуются фибриллы и сферолиты. Фибриллы представляют собой агрегаты пачек продолговатой формы, а сферолиты – игольчатые образования, радиально расходящиеся из одного центра. Наконец, из фибрилл и сферолитов образуются единичные кристаллы. Кристаллические полимеры состоят из большого числа кристаллов, между которыми находятся участки с неупорядоченной структурой (аморфные области). Поэтому такие полимеры характеризуются определенной степенью кристалличности. Например, степень кристалличности полиэтилена может достигать 80%. Наиболее выражена способность к образованию кристаллов у полиолефинов, полиамидов и полиэфиров. Кристаллическое строение имеет полимер карбин. Свойства кристаллических и аморфных полимеров существенно различаются. Так, аморфные полимеры характеризуются областью температур размягчения, т.е. областью постепенного перехода из твердого состояния в жидкое, а кристаллические полимеры – температурой плавления. Некоторые полимеры образуют жидкие кристаллы.

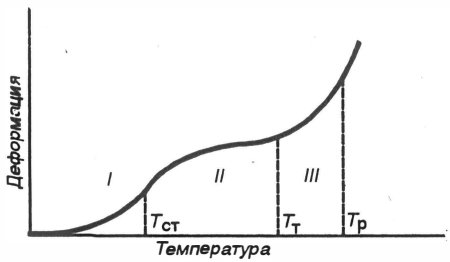


Рис. 14.1. Термомеханическая кривая полимеров

Физические состояния аморфных полимеров. Аморфные полимеры могут находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Для определения температурных границ существования этих состояний изучают зависимость деформации полимера от температуры, на основании которой строят термомеханическую кривую (рис. 14.1)

При низкой температуре полимер находится в стеклообразном состоянии (рис. 14.1, область *1*), в котором полимер ведет себя как упругое твердое тело. В этом состоянии отсутствует движение как всей молекулы, так и отдельных звеньев, а проявляются лишь колебания атомов около положения равновесия. При повышении температуры полимер переходит в высокоэластическое состояние, свойственное только высокомолекулярным соединениям (рис.14.1, область *2*). Вещество в высокоэластическом состоянии способно к значительным обратимым деформациям, что обусловлено подвижностью звеньев и

соответственно гибкостью макромолекул. Перемещение звеньев происходит не мгновенно, поэтому деформации полимеров в высокоэластическом состоянии имеют релаксационную природу, т.е. характеризуются временем установления равновесия. Высокоэластическое состояние полимеров проявляется в интервале от температуры стеклования ($T_{ст}$) до температуры текучести ($T_т$) (рис. 14.1, область *2*). Если температурный интевал $T_{ст}$–$T_т$ достаточно широк и захватывает обычные температуры, то такие полимеры называют эластиками, или эластомерами или каучуками. Полимеры с узким интервалом температур $T_{ст}$–$T_т$, смещенным в область повышенных температур, называют пластиками или пластомерами. При обычных температурах пластики находятся в стеклообразном состоянии. При температуре выше температуры текучести $T_т$ (рис. 14.1, область *3*) 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.

Итак, полимеры могут иметь линейную, разветвленную и сетчатую структуры и находиться в аморфном, а некоторые полимеры – в кристаллическом состоянии.

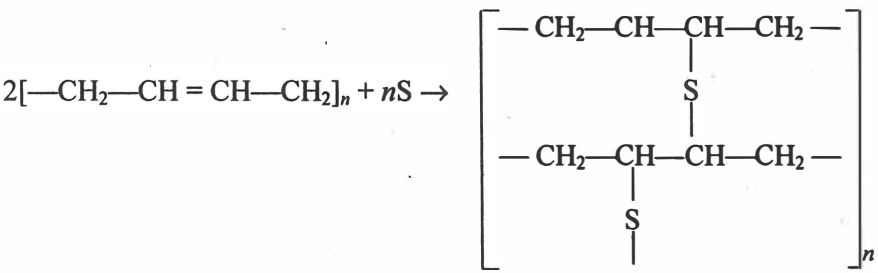
Вопросы для самоконтроля

14.4. Как различаются по строению и свойствам полимеры нерегулярной и регулярной структуры?

14.5. Какие различия в свойствах у аморфных и кристаллических полимеров?

§ 14.3. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Химические свойства полимеров. Химические свойства зависят от состава, молекулярной массы и структуры полимеров. Им свойственны реакции соединения макромолекул поперечными связями, взаимодействия функциональных групп друг с другом и низкомолекулярными веществами и деструкции. Наличие у макромолекул двойных связей и функциональных групп обусловливает повышение реакционной способности полимеров. По той же причине отдельные макромолекулы могут сшиваться поперечными связями. Примерами образования поперечных связей могут быть вулканизация и перевод линейных макромолекул термореактивных полимеров в сетчатые структуры. При вулканизации происходит взаимодействие каучука с вулканизующим агентом, обычно с серой, с образованием резины (0,5 — 5% серы) или эбонита (20% и более серы), например:



К реакциям взаимодействия функциональных групп с низкомолекулярными веществами относятся галогенирование полиолефинов, гидролиз полиакрилатов и др.

Полимеры могут подвергаться деструкции, т.е. разрушению под действием кислорода, света, теплоты и радиации. Нередко деструкция вызывается одновременным воздействием нескольких факторов. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса макромолекул, изменяются химические и физические свойства полимеров, в конце концов полимеры становятся непригодными для дальнейшего применения. Процесс ухудшения свойств полимеров во времени в результате деструкции макромолекул называют *старением полимеров*. Для замедления деструкции в состав полимеров вводят стабилизаторы, чаще всего антиоксиданты, т.е. ингибиторы реакции окисления (фосфиты, фенолы, ароматические амины). Стабилизация обычно обусловлена обрывом цепи при взаимодействии антиокси-

дантов со свободными радикалами, образующимися в процессе реакции окисления.

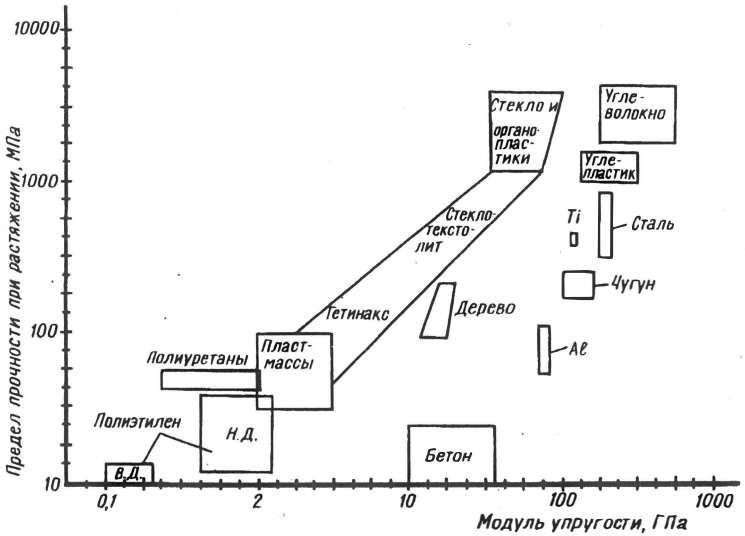
Механические свойства полимеров. Механические свойства определяются элементным составом, молекулярной массой, структурой и физическим состоянием макромолекул.

Для полимеров характерны некоторые особенности, такие как высокоэластическое состояние в определенных условиях, механическое стеклование, способность термореактивных макромолекул образовывать жесткие сетчатые структуры. Механическая прочность полимеров возрастает с увеличением их молекулярной массы, при переходе от линейных к разветвленным и далее сетчатым структурам. Стереорегулярные структуры имеют более высокую прочность, чем полимеры с разупорядоченной структурой. Дальнейшее увеличение механической прочности полимеров наблюдается при их переходе в кристаллическое состояние. Например, разрывная прочность кристаллического полиэтилена на 1,5–2,0 порядка выше, чем прочность аморфного полиэтилена. Удельная прочность на единицу площади сечения кристаллических полимеров соизмерима, а на единицу массы на порядок превышает прочность легированных сталей.

Механическая прочность полимеров может быть также повышена путем добавления наполнителей, например сажи и мела, армированием волокнами, например стекловолокном (рис.14.2)

Электрические свойства полимеров. Все вещества подразделяются на диэлектрики, полупроводники и проводники.

Диэлектрики имеют очень низкую проводимость ($\sigma<10^{-8}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$), которая увеличивается с повышением температуры. Под действием внешнего электрического поля происходит поляризация диэлектриков, т.е. определенная ориентация молекул. Вследствие поляризации внутри диэлектрика возникает собственное электрическое поле, которое ослабляет воздействие внешнего поля. Количественной характеристикой ослабления воздействия внешнего поля служит диэлектрическая проницаемость, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов в диэлектрике меньше, чем в вакууме. Вследствие поляризации в диэлектрике возникают диэлектрические потери, т.е. превращение электрической энергии в тепловую. При некотором высоком напряжении внешнего электрического поля диэлектрик теряет свои электроизоляционные свойства. Это напряжение получило название напряжения пробоя, а отношение напряжения пробоя к толщине диэлектрика – электрической прочности.



Р и с . 14.2. Механические свойства различных материалов

Большинство полимеров относится к диэлектрикам. Однако их диэлектрические свойства лежат в широких пределах и зависят от состава и структуры макромолекул. Диэлектрические свойства в значительной степени определяются наличием, характером и концентрацией полярных групп в макромолекулах. Наличие у макромолекул галогенных, гидроксидных, карбоксидных и других полярных групп ухудшает диэлектрические свойства полимеров. Например, диэлектрическая проницаемость поливинилхлорида в 1,5 раза выше, удельное электрическое сопротивление и электрическая прочность на порядок ниже, а диэлектрические потери на два порядка выше, чем аналогичные показатели у полиэтилена. Поэтому хорошими диэлектриками являются полимеры, не имеющие полярных групп, такие, как фторопласт, полиэтилен, полиизобутилен, полистирол. С увеличением молекулярной массы полимера улучшаются его диэлектрические свойства. При переходе от стеклообразного к высокоэластическому и вязкотекучему состояниям возрастает удельная электрическая проводимость полимеров.

Электрическая проводимость диэлектриков обусловлена движением ионов, образующихся при деструкции полимеров, а также диссоциацией примесей, включая низкомолекулярные продукты поликонденсации, растворители, эмульгаторы, инициаторы и катализато-

ры полимеризации. Поэтому для улучшения диэлектрических свойств необходимо удалять примеси из полимеров.

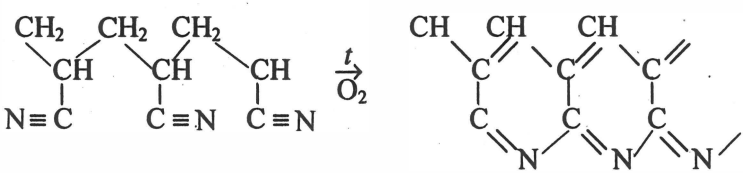
Некоторые функциональные группы, например гидроксидные, обусловливают гидрофильность полимеров. Такие полимеры поглощают воду. Наличие воды приводит к повышению электрической проводимости полимеров, поэтому гидроксидные группы стремятся связать между собой или с другими группами (реакция конденсации).

Полимерные диэлектрики широко применяются в электротехнике и радиотехнике как материалы различных электротехнических изделий, защитных покрытий кабелей, проводов, изоляционных эмалей и лаков.

Органические полупроводники и электролиты. К полупроводникам относятся вещества, электрическая проводимость которых лежит в пределах $10^{-10} \div 10^{-3}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Электрическая проводимость полупроводников возрастает с увеличением температуры и при воздействии света. Некоторые полимеры обладают полупроводниковыми свойствами. Обычно это полимеры с системой сопряженных двойных связей. Полупроводниковые свойства таких полимеров обусловлены наличием нелокализованных π-электронов сопряженных двойных связей.

В электрическом поле определенного напряжения эти электроны могут перемещаться вдоль цепи, обеспечивая перенос заряда. Примерами органических полупроводников могут служить полиацетилен $[-CH=CH-]_n$, поливинилены $[-HC=\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}-]_n$, полинитрилы $[-N=\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}-]_n$,

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 неко-

торой концентрации добавок электрическая проводимость возрастает скачкообразно, например у полиацетилена от 10^{-6} до 10^{1} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

Допированные ионами органические полупроводники могут применяться 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.

Таким образом, физические и химические свойства полимеров зависят от их состава и структуры.

Вопросы для самоконтроля

14.6. Какой из полимеров более устойчив против старения: фторопласт или полиэтилен?

14.7. У каких из двух полимеров выше электрическая проводимость: полипропилена или поливинилхлорида?

§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 затвердеванием. К волокнообразующим полимерам относятся полиамиды, полиакрилонитрилы и др.

Полимерные пленки получают из расплавов полимеров методом продавливания через фильеры с щелевидными отверстиями или методом нанесения растворов полимеров на движущуюся ленту или методом каландрования* полимеров. Пленки используют в качестве электроизоляционного и упаковочного материала, основы магнитных лент и т.д.

---

* Каландрование — обработка полимеров на каландрах, состоящих из двух или более валков, расположенных параллельно и вращающихся навстречу друг другу.

Лаки – растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях. Кроме полимеров лаки содержат вещества, повышающие пластичность (пластификаторы), растворимые красители, отвердители и др. Применяются для электроизоляционных покрытий, а также в качестве основы грунтовочного материала и лакокрасочных эмалей.

Клеи – композиции, способные соединять различные материалы вследствие образования прочных связей между их поверхностями и клеевой прослойкой. Синтетические органические клеи составляются на основе мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей. В состав композиции входят отвердители, наполнители, пластификаторы и др.

Клеи подразделяются на термопластические, термореактивные и резиновые. Термопластические клеи образуют связь с поверхностью в результате затвердевания при охлаждении от температуры текучести до комнатной температуры или испарения растворителя. Термореактивные клеи образуют связь с поверхностью в результате отвердевания (образования поперечных сшивок), резиновые клеи – в результате вулканизации.

В качестве полимерной основы термореактивных клеев служат фенол- и мочевино-формальдегидные и эпоксидные смолы, полиуретаны, полиэфиры и другие полимеры, термопластичных клеев – полиакрилы, полиамиды, поливинилацетали, поливинилхлорид и другие полимеры. Прочность клеевого слоя например, фенолоформальдегидных клеев (БФ, ВК) при 20 °С при сдвиге лежит в пределах 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 подразделяются на реактопласты и термопласты. При формовании реактопластов происходит необратимая реакция отвердевания, заключающаяся в образовании сетчатой структуры. К реактопластам относятся материалы на основе фенолоформальдегидных, мочевиноформальдегидных, эпоксидных и других смол. Термопласты способны многократно переходить в вязкотекучее состояние при нагревании и стеклообразное – при охлаждении. 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 повышают текучесть полимера. Антиоксиданты замедляют деструкцию полимеров. Наполнители улучшают физико-механические свойства полимеров. В качестве наполнителей применяют порошки (графит, сажа, мел, металл и т.д.), бумагу, ткань. Особую группу пластмасс составляют композиты.

Композиционные материалы (композиты) – состоят из основы (органической, полимерной, углеродной, металлической, керамической), армированной наполнителем, в виде высокопрочных волокон или нитевидных кристаллов. В качестве основы используются 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, борными). Армирующие наполнители в значительной степени определяют механические, теплофизические и электрические свойства полимеров. Многие композиционные полимерные материалы по прочности не уступают металлам. Композиты на основе полимеров, армированных стекловолокном (стеклопластики), обладают высокой механической прочностью (прочностью при разрыве 1300—2500 МПа) и хорошими электроизоляционными свойствами. Композиты на основе полимеров, армированных углеродными волокнами (углепластики), сочетают высокую прочность и вибропрочность с повышенной теплопроводностью и химической стойкостью. Бороластики (наполнители – борные волокна) имеют высокую прочность, твердость и низкую ползучесть.

Композиты на основе полимеров используются как конструкционные, электро- и теплоизоляционные, коррозионностойкие, антифрикционные материалы в автомобильной, станкостроительной, электротехнической, авиационной, радиотехнической, горнорудной

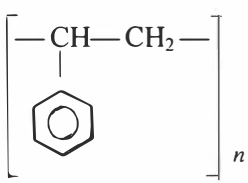
промышленности, космической технике, химическом машиностроении и строительстве.

Редокситы. Широкое применение получили полимеры с окислительно-восстановительными свойствами — редокситы (с редоксгруппами или редоксиониты).

Применение полимеров. В настоящее время широко применяется большое число различных полимеров. Физические и химические свойства некоторых термопластов приведены в табл.14.2 и 14.3.

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ – термопласт, получаемый методом радикальной полимеризации при температуре до 320 °С и давлении 120—320 МПа (полиэтилен высокого давления) или при давлении до 5 МПа с использованием комплексных катализаторов (полиэтилен низкого давления). Полиэтилен низкого давления имеет более высокие прочность, плотность, эластичность и температуру размягчения, чем полиэтилен высокого давления. Полиэтилен химически стоек во многих средах, но под действием окислителей стареет (табл. 14.3). Хороший диэлектрик (см. табл. 14.2), может эксплуатироваться в пределах температур от —20 до +100 °С. Облучение может повысить теплостойкость 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 высокой термостойкостью (до 120—140 °С), чем полиэтилен. Имеет высокую механическую прочность (см. табл. 14.2), стойкость к многократным изгибам и истиранию, эластичен. Применяется для изготовления труб, пленок, аккумуляторных баков и др.

Полистирол 

— термопласт, получаемый радикальной полимеризацией стирола.

Полимер стоек к действию окислителей, но неустойчив к воздействию сильных кислот, он растворяется в ароматических растворителях (см. табл. 14.3).

Таблица 14.2. **Физические свойства некоторых полимеров**

Свойство	Полимер					
	полиэтилен	полипропилен	полистирол	поливинилхлорид	полиметилметакрилат	политетрафторэтилен
Плотность, г/см^3	0,91—0,97	0,90—0,92	1,04—1,05	1,35—1,43	1,19	2,15–2,24
Температура стеклования, °С	102—137*	160—175*	82—95	75—80	115—120	327*
Предел прочности при растяжении, МПа	7—45	24—40	40—50	40—60	≥ 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**

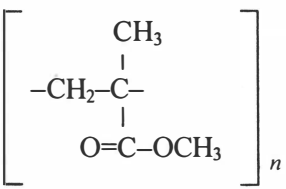
Свойство	Полимеры					
	полиэтилен	полистирол	поливинилхлорид	полиметилметакрилат	силиконы	фторопласты
Устойчивость к действию:						
а) растворов кислот	Стоек	Стоек в слабых растворах	Стоек	Стоек в минеральных кислотах	Стойки	Стоек
б) растворов щелочей	Стоек	Стоек в слабых растворах	Стоек	Стоек	Не стойки	Стоек
в) окислителей	Стареет	Стоек	Стоек	Стоек	Стойки	Стоек
Растворимость в углеводородах:						
а) алифатических	Набухает	Набухает	Не растворяется	Стоек	Растворяются	Стоек
б) ароматических	Растворяется при нагреве	Растворяется	Не растворяется	Растворим	Растворимы	Стоек
Растворители	Бензол при нагревании	Спирты, эфиры, стирол	Тетрагидрофуран, дихлорэтан	Дихлорэтан, кетоны	Эфиры, хлороуглеводороды	Растворы некоторых комплексов

Полистирол обладает высокой механической прочностью и диэлектрическими свойствами (см. табл. 14.2) и используется как высококачественный электроизоляционный, а также конструкционный и декоративно-отделочный материал в приборостроении, электротехнике, радиотехнике, бытовой технике. Гибкий эластичный полистирол, получаемый вытяжкой в горячем состоянии, применяется для оболочек кабелей и проводов. На основе полистирола также выпускают пенопласты.

Поливинилхлорид $[-CH_2-CHCl-]_n$ – термопласт, изготовляемый полимеризацией винилхлорида, стоек к воздействию кислот, щелочей и окислителей (см. табл.14.3). Растворим в циклогексаноне, тетрагидрофуране, ограничено — в бензоле и ацетоне. Трудногорюч, механически прочен (см. табл. 14.2). Диэлектрические свойства хуже, чем у полиэтилена. Применяется как изоляционный материал, который можно соединять сваркой. Из него изготовляют грампластинки, плащи, трубы и др. предметы.

Политетрафторэтилен (фторопласт) $[-CF_2-CF_2-]_n$ – термопласт, получаемый методом радикальной полимеризации тетрафторэтилена. Обладает исключительной химической стойкостью к кислотам, щелочам и окислителям. Прекрасный диэлектрик. Имеет очень широкие температурные пределы эксплуатации (от —270 до +260 °С). При 400 °С разлагается с выделением фтора, не смачивается водой. Фторопласт используется как химически стойкий конструкционный материал в химической промышленности. Как лучший диэлектрик применяется в условиях, когда требуется сочетание электроизоляционных свойств с химической стойкостью. Кроме того, его используют для нанесения антифрикционных, гидрофобных и защитных покрытий, покрытий сковородок.

Полиметилметакрилат (плексиглаз)



– 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 – термопласты, содержащие в основной цепи амидогруппу –NHCO–, например поли-ε-капрон $[–NH–(CH_2)_5–CO–]_n$, полигексаметиленадипинамид (найлон) $[–NH–(CH_2)_5–NH–CO–(CH_2)_4–CO–]_n$, полидодеканамид $[–NH–(CH_2)_{11}–CO–]_n$ и др. Их получают как поликонденсацией, так и полимеризацией. Плотность полимеров 1,0÷1,3 г/см^3. Характеризуются высокой прочностью, износостойкостью, диэлектрическими свойствами. Устойчивы в маслах, бензине, разбавленных кислотах и концентрированных щелочах. Применяются для получения волокон, изоляционных пленок, конструкционных, антифрикционных и электроизоляционных изделий.

Полиуретаны – термопласты, содержащие в основной цепи группы –NH(CO)O–, а также эфирные, карбаматные и др. Получают взаимодействием изоциантов (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 составы лаков, клеев, герметиков. Используются для тепло- и электроизоляции, в качестве фильтров и упаковочного материала, для изготовления обуви, искусственной кожи, резинотехнических изделий.

Полиэфиры –полимеры с общей формулой $HO[–R–O–]_nH$ или $[–OC–R–COO–R'–O–]_n$. 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.

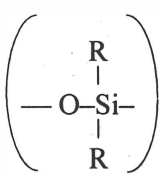
Применяются в производстве волокон, лаков и эмалей, пленок, коагулянтов и флотореагентов, компонентов гидравлических жидкостей и др.

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 (СК), свойства которых зависят от типа мономеров. Многие каучуки получают совместной полимеризацией

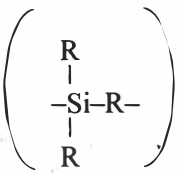
двух и более мономеров. Различают СК общего и специального назначения. К СК общего назначения относят бутадиеновый $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$ и бутадиенстирольный $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n-$ $-[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$. Резины на их основе используются в изделиях массового назначения (шины, защитные оболочки кабелей и проводов, ленты и т.д.). Из этих каучуков также получают эбонит, широко используемый в электротехнике. Резины, получаемые из СК специального назначения, кроме эластичности характеризуются некоторыми специальными свойствами, например бензо- и маслостойкостью (бутадиеннитрильный СК $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n-[-CH_2-CH(CN)-]_n$), бензо-, масло- и теплостойкостью, негорючестью (хлоропреновый СК $[-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-]_n$), износостойкостью (полиуретановый и др.), тепло-, свето-, озоностойкостью (бутилкаучук) $[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n-[-CH_2C(CH_3)=CH-CH_2-]_m$.

К наиболее применяемым относятся бутадиенстирольный (более 40%), бутадиеновый (13%), изопреновый (7%), хлоропреновый (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:



или



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 воздействию щелочей и растворяются во многих ароматических и алифатических растворителях (см. табл. 14.3). Кремнийорганические полимеры используются 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/см^3, температуру стеклования 130°С. Растворимы в углеводородах, галогеноуглеводородах, эфирах. Вулканизируются с помощью органических пероксидов. Резины могут эксплуатироваться при температуре от —90 до +300°С, обладают атмосферостойкостью, высокими электроизоляционными свойствами ($\rho = 10^{15}$—10^{16} Ом·см). Применяются для изделий, работающих

в условиях большого перепада температур, например для защитных покрытий космических аппаратов 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 образуется 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 мочевино-формальдегидных 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, трудногорючи, 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 УФ-лучей, трудногорючи, стойки к действию слабых кислот и оснований и многих растворителей. Они могут быть окрашены в любые цвета. Применяются для изготовления электротехнических изделий (корпусов приборов и аппаратов, выключателей, плафонов, тепло- и звукоизоляционных материалов и др.).

В настоящее время около $^1/_3$ всех пластмасс применяется в электротехнике, электронике и машиностроении, $^1/_4$ — в строительстве и примерно $^1/_5$ – для упаковки. Растущий интерес к полимерам можно показать на примере автомобилестроения. Многие специалисты оценивают уровень совершенства автомобиля по доле использования в нем полимеров. Например, масса 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.

Вопросы для самоконтроля

14.8. Какие полимерные материалы используются для производства подземных трубопроводов, оболочек кабелей и различных пленок?

14.9. Какие полимеры используются в качестве диэлектриков в электротехнике?

14.10. Какие полимеры входят в состав антифрикционных материалов?

14.11. Какие виды полимеров используются при изготовлении автомобилей?

Земли не вечна благодать
Когда далекого потомка
Ты пустишь по миру с котомкой,
Ей будет нечего подать.

В.Федоров

Глава пятнадцатая

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

При рассмотрении законов химии, химических реакций и свойств различных веществ ваше внимание обращалось на токсичность некоторых веществ, на возможные экологические последствия тех или иных процессов. Однако это были в основном разрозненные сведения. Имеется необходимость 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. Этой цели и служит данная глава.

§15.1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОБЩЕСТВА

Загрязнение окружающей среды. Научно-технический прогресс, улучшая качество жизни человека, одновременно порождает и определенные, в том числе экологические, проблемы. В результате деятельности человека в окружающую среду попадает большое число вредных веществ. К наиболее токсичным относятся тяжелые металлы и неметаллы II, V и VII групп таблицы Д.И. Менделеева (рис. 15.1). Наиболее опасными из них являются бериллий, ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, сурьма и теллур. Токсичные элементы принимают участие в природном кругообороте (рис. 15.2), заканчивающимся 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 веществ, например диоксина (см. §13.3). Деятельность человека порождает также большое число токсичных неорганических и органических соединений, попадающих в окружающую среду, например, печально известный пестицид — ДДТ, полициклические ароматические углеводороды (см. §13.3) и др.

Периоды	Группы элементов												
	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
2	—	—	—	—	—	—	—	Be	—	—	—	—	F_2
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	P	—	Cl_2
4	Cr	Mn	—	Co	Ni	Cu	—	—	Ga	—	As	Se	Br_2
5	—	—	—	Rh	Pd	Ag	Cd	—	In	—	Sb	Te	—
6	—	—	Os	—	Pt	Au	Hg	—	Tl	Pb	Bi	—	—

Р и с . 15.1. Токсичные элементы в периодической системе Д.И. Менделеева

Некоторые из них вызывают массовое отравление людей, например, при аварии в Бхопале (Индия) из-за утечки токсичного полупродукта метилизоцианата погибло более 2500 человек. Другие действуют в течение длительного времени, например, вредные пестициды. Некоторые токсичные вещества в природе разлагаются и их токсичность постепенно снижается. Известны и явления противоположного характера. Ртуть под воздействием некоторых бактерий образует очень токсичные органические соединения, например, диметилртуть $Hg(CH_3)_2$, способные проникать сквозь мембраны клеток организма и оказывать длительное вредное воздействие. Некоторые морские растения могут синтезировать из ароматических углеводородов канцерогены, например бензапирен. В настоящее время деятельность человека заметно влияет на литосферу, атмосферу и гидросферу, причем изменения принимают планетарный характер.

Высокими темпами расходуются сырьевые ресурсы. Так, например, в 1990 годах в мире потреблялось в год (в миллионах тонн условного топлива*) нефти — 4700, угля — 3100 и газа — 2600. Ежегодно на поверхности Земли возрастает количество различных веществ, в том числе токсичных, например: фосфора — на 7,4 млн. т, свинца — на 5,7 млн.т, урана — на 230 тыс.т, мышьяка — на 190 тыс.т, ртути — на 79 тыс.т.

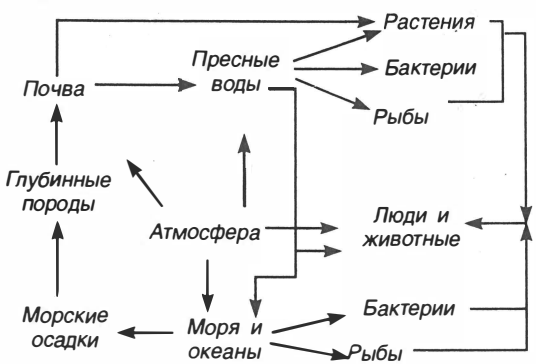
---

* Условным называется топливо, имеющее удельную теплоту сгорания 29,31 МДж/кг.

Электростанциями, транспортом и предприятиями выбрасывается в атмосферу огромное количество вредных веществ, причем выброс этих веществ постоянно возрастает. Поступающие в атмосферу вещества взаимодействуют с окружающей средой не только на 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, у которых pH значительно ниже 7 («кислотные дожди»).

Антропогенные выбросы в атмосферу вызвали крупные экологические последствия планетарного масштаба, такие как озоновые дыры и «парниковый» эффект. С развитием атомной энергетики появилась опасность радиоактивного заражения больших территорий, как это произошло в результате Чернобыльской аварии (см. гл. 17).

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 к 2010 г. все мировые ресурсы пресных вод могут оказаться исчерпанными.



Р и с . 15.2. Природный кругооборот, в котором участвуют токсичные элементы в природе

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.

Роль химии в решении экологических проблем. Химические процессы играют важнейшую роль в экологической проблеме. 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 и химическая промышленность. К настоящему времени в окружающую среду выброшено около 3 млн. новых химических соединений, к которым природа не приспособлена. Следует, однако, отметить, что использование достижений химии является важным условием решения экологических проблем. Химическая промышленность производит ряд реагентов, адсорбентов, ионообменных смол и других веществ, без которых невозможна очистка сточных вод и других выбросов.

Неотъемлемой чертой химической промышленности является повышение степени комплексного использования исходного сырья. На базе использования законов химии удается решить многие экологические задачи не только в химической, но и в других отраслях промышленности. Наиболее перспективный метод решения экологических проблем заключается в создании безвредных и безотходных процессов.

Итак, воздействие человека на литосферу, гидросферу и атмосферу принимает планетарный характер, поэтому необходимы адекватные меры по предотвращению экологических катастроф планетарных масштабов.

Задачи и вопросы для самоконтроля

15.1. Если концентрация растворенного соединения кадмия (ПДК 10^{-2} мг/л) в сточной воде составляет 10 ммоль/л, то во сколько раз необходимо разбавить воду, чтобы можно было сливать ее в канализацию?

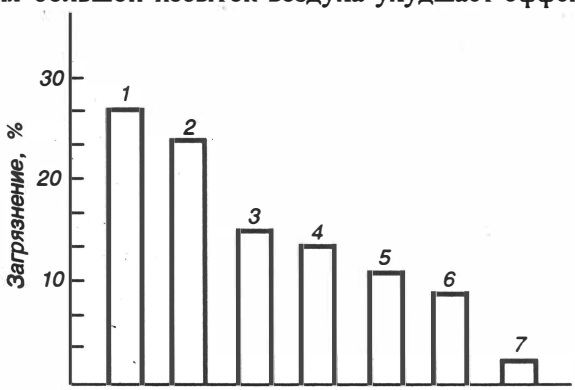
15.2. Приведите источники и механизм появления серной кислоты в атмосфере?

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 80-х годах составляли (т/год): пыль и сажа — $(8—16) \cdot 10^8$, оксид 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 (см. гл. 17). Например, анализ показал, что воздух Санкт-Петербурга содержит 33 углеводорода и их производных. Основная часть выбросов поступает от тепловых электростанций (до 21%), предприятий металлургии, нефтедобычи и нефтепереработки, автотранспорта (рис.15.3). Значительная часть вредных атмосферных выбросов обусловлена горением топлива.

Продукты горения топлива зависят от его состава и условий 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 недостаточна, то топливо сгорает неполностью, в продуктах горения увеличивается доля CO и сажи, при этом КПД использования топлива понижается. В то же время большой избыток воздуха ухудшает эффективность ра-



Р и с . 15.3. Доли загрязнений атмосферы различными отраслями техники в России: *1* — теплоэнергетика; *2* — черная металлургия; *3* — нефтедобыча и нефтепереработка; *4* — автотранспорт; *5* — цветная металлургия; *6* — промышленность строительных материалов; *7* — химическая промышленность

боты установок, так как при этом необходимы дополнительные затраты теплоты на подогрев воздуха. Температура топливо-воздушной смеси на некоторых участках может упасть ниже температуры воспламенения топлива, из-за чего часть его не успевает сгореть. Поэтому должно соблюдаться оптимальное соотношение между топливом и воздухом. Лучше всего контролировать это соотношение по содержанию CO 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 реакции окисления серы

$$S+O_2=SO_2 \qquad SO_2+{}^1/_2O_2=SO_3$$

и серосодержащих соединений, а также разложения сульфидных соединений. Основная часть оксидов азота поступает в атмосферу от автотранспорта и тепловых электростанций. Оксиды азота образуются за счет окисления как азота воздуха, так и азота топлива. Реакции протекают по цепному механизму (см. §7.3), например, по схеме:

$$O_2 + N_2 \rightarrow NO_2 + N^\bullet$$
$$N^\bullet + O_2 \rightarrow NO + O^\bullet$$
$$N^\bullet + O^\bullet \rightarrow NO^\bullet$$

Атомарный и молекулярный кислород образуют токсичный озон (см. §7.4).

В реакции окисления принимают участие радикалы, образующиеся при окислении или разложении топлива, например CH:

$$CH^\bullet + N_2 \rightarrow HCN + N^\bullet$$
$$OH^\bullet + N^\bullet \rightarrow NO + H^\bullet$$

Химические процессы ускоряются под действием солнечных лучей (см. § 7.4).

Продукты горения топлива содержат также углеводороды, в частности бенз(а)пирен $C_{20}H_{12}$, обладающий канцерогенными свойствами. В продуктах горения твердого топлива и мазута имеется значительная доля твердых веществ: золы, сажи и др.

Количество и состав продуктов горения зависят от состава исходного топлива и условий горения (табл. 15.1)

Таблица 15.1. **Годовые выбросы тепловой электростанции мощностью 1000 МВт (тыс. т)**

Выброс	Вид топлива*		
	Газ	Мазут	Уголь
SO_2	0,01	52,66	139,00
NO_x	12,08	21,70	20,88
CO	Незначительно	0,08	0,21
Твердые частицы	0,46	0,73	4,49

* Содержание в рабочем топливе (масс. доли, %): золы в мазуте — 0,05, в угле — 9; серы в мазуте — 1,6, угле — 3,5.

Как видно из 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.

На долю энергетики приходится более 70% всех выбросов оксидов серы и более 40% выбросов оксидов азота. Заметный вклад в загрязнение атмосферы вносит транспорт. В среднем автомобиль выбрасывает в атмосферу (кг/год): монооксида углерода — 135, оксидов азота — 25, углеводородов — 20, оксидов серы — 4, твердых частиц — 1,2.

В настоящее время в мире эксплуатируется около 500 млн. автомобилей и число их непрерывно возрастает, соответственно растут и вредные выбросы в атмосферу.

Особенно опасен автотранспорт в крупных городах. Например, выброс вредных соединений от автомобилей в 1988 г. составил (тыс. т/год): в Москве — 840, С.-Петербурге — 370, Ташкенте — 310. В последние годы число автомобилей и соответственно масса выбросов в городах значительно возросли. В крупных городах возникает особое явление, называемое смогом (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 на Земле. К числу таких глобальных последствий относятся разрушение озонового слоя (см. §7.4), «парниковый» эффект и кислотные дожди.

Кислотные дожди. В атмосфере образуются H_2SO_3 и H_2SO_4, при взаимодействии оксидов серы с водой

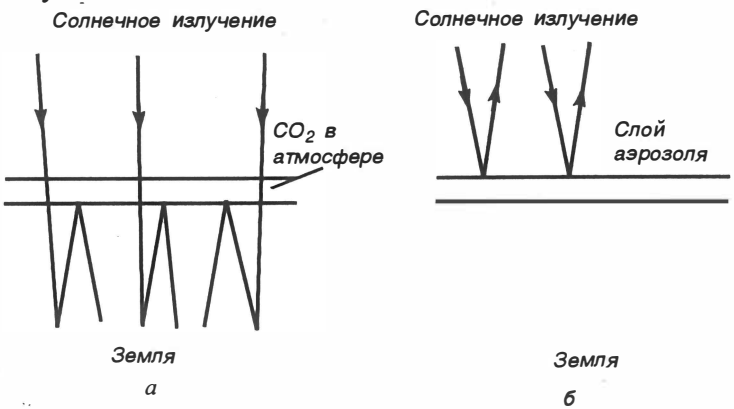
$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

и HNO_3 в результате реакции NO_2 с водой

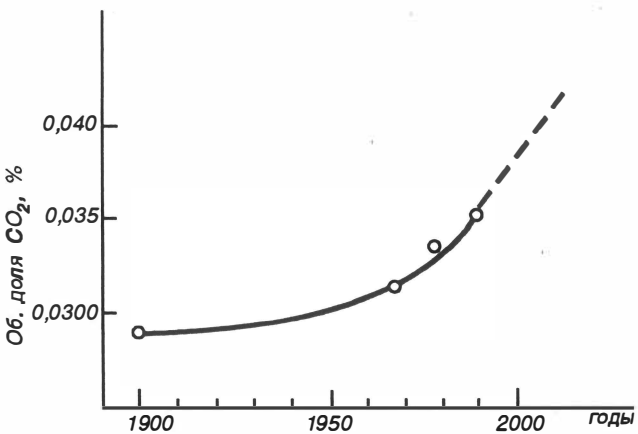
$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

Кислоты в виде мелких капель (0,1—1,0 мкм) переносятся на большие расстояния, иногда на сотни километров, и выпадают в виде кислотных дождей (pH < 5,6, иногда до pH4). 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.



Р и с . 15.4. Влияние CO_2 (*а*) и аэрозолей (*б*) на прохождение и отражение солнечных и инфракрасных лучей



Р и с . 15.5. Возрастание концентрации CO_2 в атмосфере

«Парниковый» эффект». Диоксид углерода прозрачен для солнечного света, но не пропускает в атмосферу инфракрасное излучение Земли, т.е. ведет себя подобно полиэтиленовой пленке в парнике (рис. 15.4, *а*). В связи с возрастанием темпов сжигания топлива растет концентрация диоксида углерода в атмосфере (рис.15.5). Ожидается, что к 2050 г. концентрация CO_2 удвоится по

сравнению с 1978 г., что вызовет повышение средней температуры на Земле на 2,5—3,5 К и соответственно таяние ледников и повышение уровня Мирового Океана. По прогнозам некоторых специалистов уровень Океана в 2050 г. может подняться на 4—5 м, что приведет к затоплению огромных территорий. Аналогично CO_2, 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.15.4, *б*) и соответственно снижают среднюю температуру земной поверхности. Тем не менее человечеству необходимо снизить поступление CO_2 в атмосферу. Экономически приемлемых путей решения этой проблемы пока не найдено.

Защита воздушного бассейна от загрязнения. Защита воздушного бассейна от загрязнений стала одной из важных и сложных задач, стоящих перед человечеством. Решение этой задачи осуществляется по трем направлениям: обезвреживание выбросов, изменение состава топлива и разработка новых методов преобразования энергии и новых технологий. На первом этапе использовался и пока еще используется первый путь. Тепловые электростанции оборудуются 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, нейтрализуются веществами основного характера. Для нейтрализации оксида серы используется известь, известняк, оксид магния и другие вещества:

$$SO_2 + CaCO_3 + {}^1/_2H_2O = CaSO_3 \cdot {}^1/_2H_2O + CO_2$$
$$SO_2 + Ca(OH)_2 = CaSO_3 \cdot {}^1/_2H_2O + {}^1/_2H_2O$$
$$SO_2 + MgO + 6H_2O = MgSO_3 \cdot 6H_2O$$
$$SO_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O = 2NH_4HSO_3$$

Оксиды азота нейтрализуются известью, содой, аммиаком и другими веществами:

$$2NO_2 + Na_2CO_3 = NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2$$
$$4NO_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2 + 2H_2O$$
$$2NO_2 + 2NH_4OH = NH_4NO_3 + NH_4NO_2 + H_2O$$

Оксиды азота и серы обезвреживаются также методом каталитического восстановления, например:

$$4NO + CH_4 = 2N_2 + CO_2 + 2H_2O$$
$$2NO_2 + CH_4 = N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Диоксид серы и монооксид углерода можно окислить на катализаторах:

$$SO_2 + {}^1/_2O_2 = SO_3$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2$$

Для окисления монооксида углерода и восстановления оксидов азота в автомобилях предложены катализаторы, которые могут устанавливаться в выхлопных трубах и 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 и цеолитах (см. §12.4) и других адсорбентах.

Обезвреживание продуктов горения и выбросов металлургических заводов весьма дорого, и в будущем, по-видимому, будут применяться другие методы защиты воздушного бассейна.

В настоящее время ученые разрабатывают энергохимические методы использования топлива. Сущность этих методов заключается в предварительной химической переработке топлива, очистке от серы и разделения его на фракции. Некоторые фракции могут служить ценным сырьем для химической промышленности, а другие фракции — топливом для электростанций. Очищенное топливо при горении будет давать значительно меньше вредных выбросов.

Наиболее кардинальным решением проблемы защиты воздушного бассейна является разработка новых методов преобразования энергии и новых машин, обеспечивающих безвредные выбросы, а также применение менее вредных веществ. Так, например, происходит замена галогеносодержащих хладонов на новые соединения, не разрушающие озонового слоя в верхних слоях атмосферы. Существенного уменьшения загрязнение воздушного бассейна можно достичь, если осуществить идеи водородной энергетики.

Водородная энергетика. Стоимость передачи энергии в химической форме (в виде газа) значительно ниже стоимости передачи электроэнергии. В качестве носителя энергии может быть использован водород. В настоящее время ведутся широкие исследования будущих энергетических систем, в которых передача и распределение энергии

будут осуществляться с помощью водорода. Применение водорода значительно снизит уровень загрязнения атмосферы, так как при его окислении образуется безвредный продукт — вода.

Природные запасы соединений водорода огромны. Водород легко вступает в химические реакции, при его окислении выделяется большое количество теплоты. Поэтому водород может найти широкое применение в промышленности и быту, для синтеза различных соединений, освещения, отопления и охлаждения, приготовлении пищи и для получения электроэнергии с помощью электрохимических генераторов.

Водородная энергетическая система будет иметь установки для получения водорода, подсистемы его передачи и распределения и установки для его использования. Существует большое количество способов получения водорода. Наиболее широко в настоящее время применяются способы пароводяной конверсии и электролиза. В последнее время большое внимание уделяется фотохимическому способу получения водорода. В перспективе при разработке термоядерных реакторов может стать экономически целесообразным получение водорода термохимическим разложением воды. Таким образом, водородную энергетическую систему с учетом различных способов получения водорода и путей его использования можно представить схемой:

Водород можно получить за счет пароводяной конверсии метана или угля:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$
$$C + H_2O = CO + H_2$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

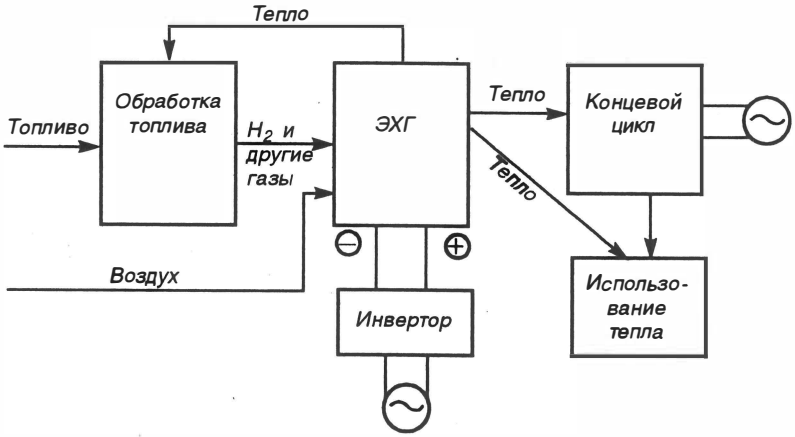
При этом водород необходимо отделить от диоксида углерода и других продуктов конверсии. Эту проблему еще нельзя считать разрешенной. Одним из основных методов получения водорода в недалеком будущем рассматривается электролиз на атомных электростанциях. Кроме водорода выделяется и кислород, который также может быть использован в промышленности и быту. Кроме электролитического, рассматриваются и фотохимические методы получения водорода. Термохимический метод получения может быть особенно перспективен при разработке термоядерных энергоустановок. Однако для применения этого метода необходимо решить задачу разделения водорода и кислорода. Большой интерес вызывает фотохимический способ разложения воды с использованием биологических катализаторов.

Электрохимическая энергетика. Новое направление в энергетике — электрохимическая энергетика включает в себя генерацию и накопление электрической энергии. Генерация электроэнергии происходит в устройствах, называемых топливными элементами (ТЭ), принцип работы которых был описан в §9.8. К настоящему времени разработано пять типов ТЭ (табл.15.2). Токообразующей реакцией в большинстве топливных элементов служит окисление водорода:

$$2H_2 + O_2 = H_2O$$

В ТЭ с щелочным электролитом могут быть использованы лишь чистые водород и кислород, поэтому они пока нашли применение только в космосе. В остальных ТЭ на анод может подаваться как чистый, так и технический водород, а также смесь H_2, CO_2 и H_2O. Для всех ТЭ вредными примесями, отравляющими катализаторы, являются соединения серы, в низко- и среднетемпературном ТЭ (до t=200°C) — также CO. В последние годы разрабатываются ТЭ с прямым окислением метанола, который подается на анод. На катоде ТЭ восстанавливается кислород воздуха.

Для непрерывной работы ТЭ необходимы подача реагентов, отвод продуктов реакции и теплоты и система автоматики. Батарея ТЭ вместе со вспомогательными устройствами составляют электрохимический генератор (ЭХГ), который в свою очередь входит в электрохи-



Р и с . 15.6. Блок-схема электрохимической энергоустановки

мическую энергоустановку (рис.15.6), которая состоит из блока переработки топлива, инвертора постоянного тока в переменный и устройств использования теплоты либо для теплоснабжения, либо для дополнительной выработки электроэнергии в концевом цикле, состоящем из газовой или паровой турбины или парогазовой системы. В качестве исходного топлива может служить природный газ или уголь. Природный газ подвергается конверсии водяным паром:

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$$

Уголь газифицируется либо обработкой водяным паром, либо термическим пиролизом, продукты переработки угля после очистки от вредных примесей поступают в топливные элементы.

В ТЭ 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 установленной мощности и нагрузки.

Таблица 15.2. **Основные виды топливных элементов**

Тип топливного элемента (ТЭ)	Рабочая температура, °С	Электролит	Материал		Плотность мощности, Вт/см^2
			анода	катода	
ТЭ с щелочным электролитом	80-95	Раствор КОН в матрице	Ni + Pt	Ni + Pt	0,16-0.20
ТЭ с твердополимерным электролитом	90	Ионообменная мембрана	Графит + Pt – Ru	Графит + Pt	0,20-0,40
ТЭ с фосфорно-кислым электролитом	200	98%-ная H_3PO_4	Графит + Pt	Графит + Pt	0,14-0.16
ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом	650	$Li_2CO_3 + Na_2CO_3$	Ni + Cr	NiO	0,16-0,20
ТЭ с твердооксидным электролитом	1000	$ZrO_2 + Y_2O_3$	Ni	$La_xSr_{1-x}MnO_3$	0,2-0,25

К настоящему времени созданы установки мощностью от 10 кВт до 11 МВт, некоторые из них уже находятся в коммерческой реализации.

На первых порах эти установки, и прежде всего на основе низкотемпературных ТЭ (см. табл.15.2), будут применяться для автономного энергоснабжения отдаленных районов, отдельных островов, поселков, отдельных жилых и промышленных зданий, торговых и спортивных центров и т.д. Позднее, по мере их удешевления и увеличения срока службы, они найдут применение и для централизованной генерации электроэнергии. Ожидается, что к 2015 г. они будут генерировать до 10%, а к 2030 г. до 25—30% всей электроэнергии.

Проблема 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 (гл. 9) или на электрохимические энергоустановки. К батарее аккумуляторов для электромобиля предъявляются требования высокой удельной энергии и мощности на единицу массы и объема, срока службы, экологической чистоты, простоты обслуживания и невысокой стоимости. Традиционные аккумуляторы удовлетворяют не всем указанным требованиям. Так, свинцовые аккумуляторы слишком тяжелы, они обеспечивают пробег электромобиля без подзарядки при скорости 60 км/ч не более 70—90 км. Поэтому такие электромобили могут использоваться лишь для внутригородских перевозок продуктов и промышленных товаров и доставки почты.

Никель-кадмиевые аккумуляторы очень дороги и содержат токсичный кадмий. При замене кадмия на цинк или интерметаллид получают никель-цинковый или никель-металлгидридный (Ni –MH) аккумулятор, которые обеспечивают пробег электромобиля без подзарядки до 120—140 км, однако срок службы Ni – Zn аккумулятора не превышает двух-трех лет, а Ni – MH аккумулятор пока дорог.

Новые аккумуляторы (см. приложение 9), такие как воздушно-цинковый с щелочным электролитом и литиевый с неводным электролитом обеспечивают пробег электромобиля без подзарядки 150–300 км, однако еще пока недостаточно разработаны. После снижения стоимости аккумуляторов и их доработки до промышленного производства удастся создать электромобили, которые найдут широкое применение.

В другом типе разрабатываемых электромобилей применяются электрохимические энергоустановки на основе топливных элементов, работающих на водороде и метаноле. В настоящее время испытываются несколько демонстрационных электробусов и электромобилей на основе ТЭ с твердополимерными и фосфорнокислыми электролитами (см.табл.15.2). Основная задача, стоящая перед разработчиками, — это снижение стоимости и увеличение срока службы энергоустановок.

Итак, 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 монооксида углерода. Принимаются меры по снижению этих выбросов и их нейтрализации, однако, эти меры недостаточно эффективны. Более перспективны направления создания новых технологий и устройств, например, развитие водородной и электрохимической энергетики и создание электромобиля.

Задачи и вопросы для самоконтроля

15.3. Рассчитайте годовую потребность в $Ca(OH)_2$ для нейтрализации SO_2 на ТЭС мощностью 1000 МВт, работающей на мазуте (см. табл. 15.1).

15.4. В газовых выбросах обнаружены диоксид серы, углеводороды, фенол и пары ртути. Предложите методы очистки газа от этих вредных компонентов.

15.5. Рассмотрите методы обезвреживания газовых выбросов тепловых электростанций. Напишите уравнения протекающих при этом реакций.

15.6. Рассчитайте время, с течением которого электромобиль мощностью 40 кВт может двигаться, работая на метанольном ТЭ с КПД 60,6% при начальном запасе метанола 50 кг.

§15.3. ОХРАНА ВОДНОГО БАССЕЙНА

Характеристики сточных вод. Вода, использованная на производственные или бытовые нужды и получившая загрязнения, которые изменили ее свойства, и подлежащая очистке или удалению с данного объекта или населенного пункта, называется сточной. Состав сточных вод отличается исключительным разнообразием и зависит от типа производства. В сточных водах могут содержатся токсичные вещества такие, как цианиды, соединения мышьяка, селена, ртути, свинца, кадмия. Наибольшее количество примесей имеют воды химической, горно-металлургической, целлюлозно-бумажной, нефте- и углеперерабатывающей отраслей промышленности. Эти воды содержат кислоты или щелочи, соли, соответственно нефтепродукты и

продукты переработки углей и т.п. На производство 1 кВт·ч электроэнергии требуется 200—400 л воды. Для работы ТЭЦ мощностью 1000 МВт необходимо 1,2—1.6 км^3 воды в год, а АЭС такой же мощности — 3 км^3 в год. На станциях большой мощности в сутки сбрасывается 1000 т и более воды, загрязненной примесями.

В зависимости от назначения исходной воды сточные воды можно разделить на следующие основные виды:

а) реакционные воды, в которых вода является продуктом реакции;

б) исходные воды, содержащиеся в сырье или реагентах, например воды углей;

в) маточные водные растворы, образующиеся в результате протекания реакций в водных средах;

г) промывные воды, образующиеся после промывки сырья, продуктов реакции и оборудования;

д) охлаждающие воды, используемые для охлаждения аппаратов и продуктов.

Загрязненность разных видов вод существенно отличается. Например, охлаждающие воды, как правило, мало загрязнены. Поэтому для каждого вида вод применяют свой метод очистки.

Хотя сточные воды существенно отличаются по составу, однако все примеси этих вод можно подразделить на группы. В зависимости от размеров частиц примеси можно разделить на грубодисперсные, коллоидные и истинно растворенные. Последние в свою очередь подразделяются на примеси ионного и молекулярного характера.

В зависимости от pH сточные воды могут быть щелочные, кислые или нейтральные.

Сточные воды характеризуются рядом технологических показателей, таких как, содержание нерастворимых и растворимых примесей БПК (см. §12.3), окисляемость, pH, жесткость, кислотность, общее содержание солей и др.

Методы очистки сточных вод. Так как состав вод весьма разнообразен, то разнообразны и методы их очистки. Все методы воздействия на примеси можно подразделить на две группы: деструктивные и регенеративные. При деструктивных методах примеси разрушаются и выводятся из воды в виде газов или остаются в воде в обезвреженном состоянии. При регенеративных способах примеси извлекаются и передаются для использования. Применение того или иного метода определяется экономическими соображениями.

По технологическому признаку все методы обезвреживания сточных вод можно подразделить на три группы: очистка от суспензированных и эмульгированных примесей, очистка от растворенных примесей, устранение или уничтожение сточных вод.

Очистка сточных вод от суспензированных и эмульгированных примесей. Грубодисперсные примеси удаляются из сточных вод отстаиванием, фильтрованием и флотацией. Отстаивание проводится в специальных емкостях периодического и непрерывного действия. Очистка от примесей ускоряется при пропускании воды через слой взвешенного осадка. Флотация заключается в образовании комплексов частиц примесей с пузырьками газа, подъема комплексов и удалении их с поверхности воды. Фильтрование обычно проводится как завершающая стадия после других видов очистки. В зависимости от состава обрабатываемой воды и ее кислотности фильтрующими материалами служат песок, кварц, антрацит, мрамор, доломит, магнезит, полимеры и др. Очистка от коллоидных примесей проводится методом коагуляции (см. §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 в себя нейтрализацию, осаждение, окисление и восстановление примесей. Если сточные воды имеют кислотный характер, то их нейтрализуют основными реагентами (известью $Ca(OH)_2$, едким натром $NaOH$, известняком $CaCO_3$, содой Na_2CO_3, магнезитом MgO или $MgCO_3$, аммиаком NH_3 и др.).

В промышленности применяют и метод взаимной нейтрализации кислотных и щелочных сточных вод.

Некоторые ионы (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+} и др.) можно вывести из сточных в виде их малорастворимых солей. Как известно, для малорастворимых солей произведение растворимости постоянно. Например, для соли $PbSO_4$:

$$ПР = a_{Pb^{2+}} a_{SO_4^{2-}},$$

где $a_{Pb^{2+}}, a_{SO_4^{2-}}$ — активность ионов свинца и сульфат-ионов.

Увеличивая концентрацию ионов противоположного знака, например, сульфат-ионов, можно уменьшить концентрацию вредных ионов, в данном примере ионов свинца.

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

$$2CN^- + 5OCl^- + 2H^+ = 2CO_2 + N_2 + 5Cl^- + H_2O$$

Гидразин можно окислить кислородом воздуха до азота

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$$

Если сточные содержат легко восстанавливаемые примеси, то их можно отделить методом восстановления. В качестве восстановителей используют водород, гидразин, алюминий, диоксид серы и др.

Например, триоксид хрома можно восстановить диоксидом серы

$$2CrO_3 + 3SO_2 = Cr_2(SO_4)_3$$

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 сточной воды последнюю можно подвергнуть Na-катионированию:

$$2R^{n-}n\mathrm{Na}^+(\text{и}) + n\mathrm{Cd}^{2+}(\text{р–р}) \leftrightarrow \mathrm{R}_2^{n-}n\mathrm{Cd}^{2+}(\text{и}) + 2n\mathrm{Na}^+(\text{р–р})$$

Катионирование сточных вод обычно проводят как одну из заключительных стадий для глубокой очистки, так как стоимость ионитной обработки достаточно высока. Если концентрация примесей в воде 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:

$$n\mathrm{Sr}^{2+}(\text{р-р}) + 2R^{n-}n\mathrm{H}^+(\text{и}) \leftrightarrow \mathrm{R}_2^{n-}n\mathrm{Sr}^{2+}(\text{и}) + 2n\mathrm{H}^+(\text{р-р})$$

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:

$$n\mathrm{CN}^-(\text{р-р}) + \mathrm{R}^{n+}n\mathrm{OH}^-(\text{и}) \leftrightarrow \mathrm{R}^{n+}n\mathrm{CN}^-(\text{и}) + n\mathrm{OH}^+(\text{р-р})$$

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, олова, мышьяка, ртути, кадмия и цинка можно восстановить до металлов на катоде с высокоразвитой поверхностью, например:

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$

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 пропускаются через электролизер, в котором происходит электрохимическое окисление органических примесей на нерастворимом аноде. Например, фенол окисляется на аноде до оксида углерода и малеиновой кислоты:

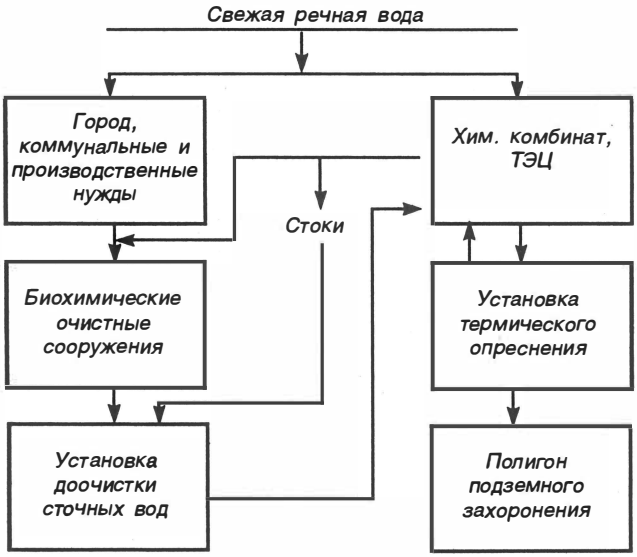
$$C_6H_5OH + 7H_2O - 16e = 2CO_2 + (CHCOOH)_2 + 16H^+$$

При регенеративной очистке происходит как обезвреживание сточных вод, так и извлечение ценных примесей. Для этих целей используют методы экстракции, перегонки, адсорбции, ионного обмена, осаждения и др.

Метод экстракции заключается во взаимодействии сточных вод с растворителем-экстрагентом, в котором примеси лучше растворяются, чем в воде (см. гл. 8). Затем раствор примеси в экстрагенте отделяют от сточных вод и от экстрагента.

Методом перегонки можно выпарить из сточных вод примеси, имеющие более низкую температуру кипения, чем вода, например, метанол.

Метод адсорбции (см. гл. 6) широко используется для очистки сточных вод. В качестве адсорбентов служат активированные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (зола, шлак, опилки и др.). Например, с помощью активированного угля из сточных вод удаляются бензол, спирт и другие вещества.



Р и с . 15.7. Замкнутый водооборот на одном из химических заводов

Все более широкое применение для очистки сточных вод находит биологический метод, заключающийся в удалении органических примесей с помощью микроорганизмов.

Замкнутые водооборотные системы. Наилучшим путем решения проблемы охраны водного бассейна является создание замкнутых водооборотных систем (см. рис. 15.7). В этом случае полностью отсутствует сброс сточных вод в водоемы. Важную роль в решении этой проблемы играет химия, так как с помощью химических реакций и физико-химических процессов удается удалить до необходимых пределов примеси из сточных вод, которые после обработки снова поступают на производство. При создании замкнутых водооборотных систем проводят регенерацию отработанных растворов с извлечением солей, чтобы сократить до минимума расход воды. Например, заменяют водное охлаждение на воздушное, 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.

Итак, сточные воды промпредприятий, электростанций и других потребителей воды могут содержать большое количество разнообразных примесей, которые удаляются различными химическими, физико-химическими, биологическими и физическими методами. Наиболее перспективно создание технологий с замкнутыми водооборотами.

Задачи и вопросы для самоконтроля

15.7. Рассчитайте уменьшение концентрации цианид-ионов в сточных водах после ОН-анионирования, если концентрация ионов OH^- возросла на 34 мг/л.

15.8. Рассчитайте уменьшение концентрации ионов кадмия в сточных водах после Na-катионирования, если концентрация ионов натрия возросла на 46 мг/л.

15.9. Рассчитайте уменьшение концентрации ионов ртути в сточных водах после Na-катионирования, если концентрация ионов натрия возросла на 69 мг/л.

15.10. Рассчитайте теоретический часовой расход гипохлорита натрия на окисление цианид-иона в сточных водах, содержащих 26 мг/л CN^-, если в сутки сбрасывается сточная вода массой 1000 т (пл. 1,02 г/см^3).

15.11. Сточная вода содержит коллоидные частицы, оксиды хрома, ионы Cd^{2+} и Pb^{2+}, CN^- и фенол. Предложите методы очистки сточной воды.

§15.4. ТВЕРДЫЕ ОТХОДЫ. БЕЗОТХОДНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Человек в своей жизнедеятельности образует большое число отходов, которые можно подразделить на производственные и бытовые.

Производственные отходы и их переработка. Для обеспечения потребностей одного человека ежегодно извлекается 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 др. Так как население Земли и его потребности возрастают, а руды становятся беднее полезными компонентами, то объем производственных отходов непрерывно увеличивается. Прогнозируется, что годовой объем горных пород к 2005 г. возрастет до 650 млрд. т. Эти отходы занимают площади плодород-

ной земли, попадают в виде пыли в атмосферу и, растворяясь, поступают в гидросферу. Так как твердые отходы содержат большое количество вредных веществ, то они экологически опасны. Поэтому имеется настоятельная потребность в переработке производственных отходов. Отходы многих производств содержат ценные компоненты. Более правильно считать их сырьем для соответствующих производств. В отвалах производств черных металлов имеются титан, никель, кобальт, медь, золото, платина и другие металлы. Золы 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 относится металлургия (шлаки), теплоэнергетика (золошлаковые отходы), химическая (фосфатные, пиритные огарки), горнодобывающая и другие отрасли промышленности.

Однако более радикальным путем решения проблемы является создание безотходных производств, которые будут рассмотрены позднее.

Бытовые отходы и их переработка. Развитые страны производят более 13 млрд. т бытовых отходов. Количество бытовых отходов на человека в развитых странах мира колеблется в пределах 200—500 кг/год. В Москве на каждого жителя приходится около 300 кг/год. Масса бытовых отходов возрастает примерно 5% в год. Бытовые отходы содержат много компонентов, однако основными составляющими является 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 прогрессивной с помощью специальных механизмов производится 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. Такие предприятия пока только в проекте. Пока работают мусоросжигающие заводы.

Безотходная технология и производство. Под безотходной технологией понимается такая производственная система, 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 принципы были рассмотрены ранее.

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 — $Ca_5(PO_4)_3F$ (30% и более), нефелин — алюминат натрия и калия (30% и более) и другие минералы. Долгое время использовался 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 с 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, утилизацию вторичных энергоресурсов, в конечном счете высокий энергетический КПД с экологической чистотой процесса.

Коренное 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, применение каталитических, мембранных, электрохимических и других процессов.

Очень важной особенностью безотходного производства является создание территориально-производственных комплексов, объединяющих различные предприятия, причем 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. Вместе с тем при воздействии на окружающую среду нескольких экологически вредных компонентов они могут взаимно усиливать токсичный эффект.

Следует однако учесть, что решение экологических проблем находится на базе 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.

Итак, 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.

Вопрос для самоконтроля

15.12. Рассмотрите возможность создания единого территориального комплекса на базе месторождений черных металлов, угля, металлургического производства, тепловой электростанции и завода стройматериалов. Укажите энергетические и технологические связи между предприятиями.

Глава шестнадцатая

ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

В практической деятельности специалистов часто возникает необходимость идентификации (обнаружения) того или иного вещества, а также количественной оценки (измерения) его содержания. Такая потребность может появляться у человека и в его повседневной жизни. Так, многие семьи, имеющие садовые, огородные и дачные участки, заинтересованы в анализе почвы, воды и химикатов. В последние годы возрос интерес к идентификации и анализу тяжелых металлов и некоторых токсичных соединений, находящихся в окружающей среде.

Химические идентификация (качественный анализ) и 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 определяется комплекс свойств веществ: цвет, фазовое состояние, плотность, вязкость, температуры плавления, кипения и фазового перехода, растворимость, электродный потенциал, энергия ионизации и (или) др. Для облегчения идентификации созданы банки химических и физико-химических данных. При анализе многокомпонентных веществ все более используются универсальные приборы (спектрометры, спектрофотометры, хроматографы, полярографы и др.), снабженные компьютерами, в памяти которых имеется справочная химико-аналитическая информация. На базе этих универсальных установок создается автоматизированная система анализа и обработки информации.

В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают элементный, молекулярный, изотопный (см. гл. 17) и фазовый (см. гл. 6) анализы. В настоящей главе будут рассмотрены в основном элементный и молекулярный анализы.

В зависимости от массы сухого вещества или объема раствора анализируемого вещества различают макрометод (0,5 – 10 г или 10 – 100 мл), полумикрометод (10 – 50 мг или 1 – 5 мл), микрометод (1 – 5 мг или 0,1 – 0,5мл) и ультрамикрометод (ниже 1 мг или 0,1 мл) идентификации.

Качественный анализ характеризуется пределом обнаружения (обнаруженным минимумом) сухого вещества, т.е. минимальным количеством надежно идентифицируемого вещества, и предельной концентрацией раствора $c_{x,\,\min}$. Эти две величины связаны друг с другом соотношением

$$c_{x,\,\min} = \left[\frac{\text{Предел обнаружения (мкг)}}{\text{Объем раствора (мл)} \cdot 10^6}\right]. \qquad (16.1)$$

В качественном анализе применяются только такие реакции, пределы обнаружения которых не превышают 50 мкг.

Имеются некоторые реакции, которые позволяют обнаружить то или иное вещество или ион в присутствии других веществ или других ионов. Такие реакции называются с п е ц и ф и ч е с к и м и. Примером таких реакций могут быть обнаружение ионов NH_4^+ действием щелочи или нагреванием

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + H_2O + NaCl$$

реакция иода с крахмалом с темно-синим окрашиванием, обнаружение NO^-_2 с помощью реакции со смесью сульфаниловой кислоты $H[SO_3C_6H_4NH_2]$ и α-нафтиламина $C_{10}H_7NH_2$, в результате которой появляется красное окрашивание.

Однако в большинстве случаев реакции обнаружения вещества не являются специфическими, поэтому мешающие идентификации вещества переводят в осадок, слабодиссоциирующее или комплексное соединение. 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.

Так как свойства вещества зависят от его чистоты, необходимо кратко остановиться на этом вопросе.

Чистота веществ. Элементное вещество или соединение содержит основной (главный) компонент и примеси (посторонние вещества). Если примеси содержатся в очень малых количествах, то их называют «следами». Термины отвечают молярным долям в %: «следы» $10^{-3} \div 10^{-1}$, «микроследы» – $10^{-6} \div 10^{-3}$, «ультрамикроследы» – $10^{-9} \div 10^{-6}$, субмикроследы – менее 10^{-9}. Вещество называется высокочистым при содержании примесей не более $10^{-4} \div 10^{-3}$ % (мол. доли) и особо чистым (ультрачистым) при содержании примесей ниже 10^{-7} % (мол. доли). Имеется и другое определение особо чистых вещества, 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. доли), в то время как особо чистый (полупроводниковый) германий – не более 10^{-7} % (ат. доли). Поэтому значение имеет не любая примесь, а примеси, оказывающие влияние на свойства чистого вещества. Такие примеси называются л и м и т и р у ю щ и м и или контролирующими примесями.

Следует отметить, что определение степени чистоты часто зависит от наименьшей суммарной концентрации примесей, которую удается обнаружить. Например, спектрально чистыми называют вещества, примеси в которых можно определить спектральными методами.

В нашей стране особо чистым веществам присваиваются определенные марки, которыми характеризуют число видов и логарифм массовой доли лимитирующих примесей (%). Например, марка ОСЧ8–6 означает, что вещества особой чистоты содержит 8 лимитирующих видов примесей, причем суммарная их концентрация не превышает 10^{-6} % (масс. долей). При наличии органических примесей их обозначают индексом «ОП» и указывают логарифм их массовой доли (%). Например, марка ОП–5–ОСЧ означает, что суммарное содержание органических примесей не превышает 10^{-5} % (массовых долей).

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 и 8.6), происходит окисление или восстановление (см. §9.1) с изменением цвета раствора.

Для идентификации с помощью образования труднорастворимых соединений используют как групповые, так и индивидуальные осади-

тели. Групповыми осадителями для ионов Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+} служит NaCl; для ионов Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} – $(NH_4)_2CO_3$, для ионов Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} и др. – $(NH_4)_2S$ (см. приложение 4).

Если присутствует несколько катионов, то проводят дробный анализ, при котором осаждаются все труднорастворимые соединения, а затем обнаруживаются 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. приложение 4).

Любой катион можно идентифицировать с помощью определенной реакции, если удалить другие катионы, мешающие этой идентификации.

Имеется 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 в присутствии в веществе тех или иных элементов, например, в цвета: ярко-желтый (натрий), фиолетовый (калий), кирпично-красный (кальций), карминово-красный (стронций), желто-зеленый (медь или бор), бледно-голубой (свинец или мышьяк).

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
Гексагидрооксостибиат 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+}	Темно-синий осадок
		Cu^{2+}	Красно-бурый осадок
α–Диметилглиоксим	$C_4N_2H_8O_2$	Ni^{2+},Fe^{2+},Pd^{2+}	Ярко-красный осадок
Дипикриламин	$[C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$	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	$C_{16}H_{10}O_5N_2SClNa$	Mg^{2+}	Ярко-красная окраска раствора
Мурексид	$C_8H_6N_6O_6$	Ca^{2+}	Раствор красного цвета
		Sr^{2+}, Ba^{2+}	Раствор фиолетового цвета
Родамин Б	$C_{24}H_{21}O_3N_2Cl$	$[SbCl_6]^-$	Раствор синего цвета
Хромоген черный	$C_{20}H_{13}O_7N_3S$	Mg^{2+}	Раствор винно-красного цвета

Идентификация анионов. Анионы обычно классифицируют по растворимости солей, либо по окислительно-восстановительным свойствам. Так многие анионы (SO_4^{2-},SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, F^-, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-} и др.) имеют групповой реагент $BaCl_2$ в нейтральной или слабо кислой среде, так как соли бария и этих анионов мало растворимы в воде (см. приложение 4). Групповым реагентом в растворе HNO_3 на ионы Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CN^-, S^{2-}, ClO^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и др. служит $AgNO_3$. Классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам приведена в табл. 16.2.

Таблица 16.2. **Классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам**

Групповой реагент	Анионы	Групповой признак
	Восстановители	
$KMnO_4 + H_2SO_4$	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- $C_2O_4^{2-}$, S^{2-}, SO_3^{2-}, NO_2^-	Обесцвечивание раствора
I_2, крахмал + H_2SO_4	S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$	Обесцвечивание раствора
	Окислители	
$KI + H_2SO_4$ + (крахмал)	CrO_4^{2-}, MnO_4^-, ClO^- ClO_3^-, NO_2^-, BrO_3^-	Окрашивание раствора
$MnCl_2 + HCl$ (конц)	NO_3^-, CrO_4^{2-}, NO_2^-, ClO_3^- $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ClO^-, MnO_4^-	Окрашивание раствора
	Инертные	
	CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, F^-, BO_2^-	

Анионы можно обнаружить дробным анализом. Для этого групповой реагент ступенчато приливают к анализируемому раствору, первыми выпадают в осадок соединения с наименьшими значениями ПР (приложение 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:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2$$

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 и восстановления, нейтрализации, при которых происходит вы-

падение белого или окрашенного осадка, изменение цвета раствора или выделение газообразных веществ.

Таблица 16.3. **Некоторые реагенты для идентификации анионов**

Реагент	Формула	Ион	Продукты реакции
Антипирин, 5%-ный в H_2SO_4	$C_6H_5C_3HON_2(CH_3)_2$	NO_2^-	Раствор ярко-зеленого цвета
		NO_3^-	Раствор ярко-красного цвета
Дифениламин в H_2SO_4	$(C_6H_5)_2NH$	NO_3^-	Раствор темно-синего цвета
Парамолибдат аммония в HNO_3	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$	PO_4^{3-}	Желтый осадок
Родоизонат бария	–	SO_4^{2-}	Обесцвечивание раствора

Вопросы и задачи для самоконтроля

16.1. Какой раздел химии имеет задачу идентификации веществ? Какие свойства веществ определяются 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 $(NH_4)_2CO_3$, имеющего концентрацию: а) 10^{-2} моль/л; б) 1 моль/л?

§16.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Общие понятия. *Определение содержания (концентрации, массы и т.п.) компонентов в анализируемом веществе называется 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 %.

Количественный анализ проводят в определенной последовательности, в которую входит отбор и подготовка проб, проведения анализа, обработка и расчет результатов анализа. Как и в качественном анализе (см. §16.1), различают макрометоды, полумикрометоды, микро- и ультрамикрометоды.

Количественный анализ широко используется для изучения состава руд, металлов, неорганических и органических соединений. В последние годы особое внимание обращается 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).

Таблица 16.4. **Основные методы количественного анализа**

Измеряемая величина (свойство)	Название метода	Масса вещества, доступная измерению	Теоретические основы метода (см. § или главу)
Масса	Гравиметрический	От макро- до ультрамикроколичеств	§8.6
	Масс-спектрометрический	Микроколичества	–
Объем	Титриметрический	От макро- до ультрамикроколичеств	Гл. 8
	Газоволюметрический	То же	Гл. 8
Плотность	Денсиметрический	Макро- и микроколичества	–
Поглощение или испускание инфракрасных лучей	Инфракрасная спектроскопия	То же	§1.1, 7.4
Колебания молекул	Комбинационное рассеяние	То же	–
Поглощение или испускание видимых, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей. Колебания атомов. Рассеяние света	Спектральный и рентгеноспектральный	Полумикро- и микроколичества	§1.1–1.3, 7.4
	Фотометрический (колориметрия, спектрофотометрия и другие)	То же	§2.4, 2.5, 3.4
	Атомно-адсорбционная спектроскопия	Микроколичества	–
	Люминесцентный	То же	–
Диффузионный ток на электроде	Полярография и вольтамперометрия	Полумикро- и микроколичества	§9.5

Продолжение табл. 16.4

Электродный потенциал	Потенциометрический	Макро- и микроколичества	§9.3, 9.4
Количество электричества	Кулонометрический	Микро- и ультрамикроколичества	§9.2
Электрическая проводимость	Кондуктометрический	Макро- и микроколичества	§8.4
Радиоактивность	Радиоактивных индикаторов	От макро- до ультрамикроколичеств	Гл. 17
Скорость реакции	Кинетический Каталический	Макро- и микроколичества	§7.1–7.3 §7.5
Тепловой эффект реакции	Термометрия и калориметрия	Макроколичества	§5.1
Вязкость	Вискозиметрический	То же	–
Поверхностное натяжение	Тензометрический	»	§4.3, 6.2
Понижение температуры замерзания	Криоскопический	»	§8.1
Повышение температуры кипения	Эбулиоскопический	»	§8.1

В учебнике будут рассмотрены лишь некоторые методы, основанные на теоретических положениях, изученных 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 соединением малорастворимое соединение с низким значением ПР (см. §8.3). 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.

Имеются 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 определить путем воздействия на анализируемый образец кислотой, в результате которого выделяется CO_2:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2$$

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)

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

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. §9.6).

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 называется масса вещества, содержащегося в 1 мл (1 $см^3$) титрованного раствора (в г/мл и г/$см^3$). Определение проводят способом титрования, т.е. постепенного приливания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества, объем которого точно измерен. Титрование прекращается при достижении точки эквивалентности, т.е. достижения эквивалентности реагента титруемого раствора и анализируемого компонента (см. введение, §3).

Существует несколько разновидностей титриметрического анализа: кислотно-основное титрование, осадительное титрование, комплексонометрическое титрование и окислительно-восстановительное титрование.

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Метод позволяет определить концентрацию кислоты или катионов, гидролизирующихся с образованием ионов водорода (§8.6), титрованием раствором щелочи или определить концентрацию оснований, в том числе анионов, гидролизирующихся с образованием гидроксид-ионов (см. §8.6) титрованием растворами кислот. Точка эквивалентности устанавливается при помощи кислотно-основных индикаторов, изменяющих окраску в определенном интервале pH (см.

§8.5). Например, методом кислотно-основного титрования можно определить карбонатную жесткость воды (см. §12.3), т.е. концентрацию HCO_3^- в воде путем титрования ее раствора HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого

$$HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2\uparrow$$

В точке эквивалентности желтая окраска индикатора переходит в бледно-розовую. Расчет производится по уравнению закона эквивалентов (см. введение, §3)

$$c_{эк,HCO_3}V_1 = c_{эк,\,HCL}V_2,$$

где V_1 и V_2 – объемы анализируемого и титрованного растворов; $c_{эк,HCl}$ – нормальная концентрация эквивалентов вещества HCl в титрованном растворе, $c_{эк,HCO_3^-}$ – определяемая молярная концентрация эквивалентов ионов HCO_3^- в анализируемом растворе.

При осадительном титровании анализируемый раствор титруется реагентом, образующим с компонентом титрованного раствора малорастворимое соединение. Точка эквивалентности определяется 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.

Комплексонометрическое титрование. При комплексонометрическом титровании определяемый компонент в растворе титруется раствором комплексона, чаще всего этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЕДТА, комплексона II) или ее двунатриевой соли (комплексона III или трилона Б). Комплексоны являются лигандами и образуют со многими катионами комплексы (см. §3.3 и 8.6). Индикаторами точки эквивалентности обычно служат лиганды, образующие с анализируемым ионом окрашенное комплексное соединение. Например, индикатор хромоген черный (см. табл. 16.1) с кальцием и магнием образует комплексы $[Ca\ Ind]^-$ и $[Mg\ Ind]^-$ 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 раствору синюю окраску. Этот метод комплексонометрического титрования используется, например, для определения общей жесткости воды.

Окислительно-восстановительное титрование. Данный способ заключается в титровании раствора восстановителя титрованным раствором окислителя или в титровании раствора окислителя титрованным раствором восстановителя (см. §9.1). В качестве титрованных растворов окислителей нашли применение растворы перманганата калия $KMnO_4$ (перманганатометрия), дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (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

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5KNO_3 + 3H2O$$

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 используется для анализа растворов окислителей, в этом случае титрованный раствор содержит иодид-ион. Например, медь можно определить титрованием ее растворов раствором иодида

$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2$$

Затем образующийся раствор титруется титрованным раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ с индикатором крахмалом, добавляемым в конце титрования

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Итак, существует большое число разновидностей количественного химического анализа, позволяющих определять разнообразные вещества в широких пределах концентраций. Среди химических методов анализа наиболее распространены титрометрические и гравиметрические методы.

Вопросы и задачи для самоконтроля

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) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ соответствует масса полученного осадка?

16.5. Что такое точка эквивалентности и как ее определяют?

16.6. Титр раствора КОН равен 0,0056 г/мл. Вычислите молярную и нормальную концентрацию эквивалентов и молярную концентрацию раствора.

16.7. На титрование 20 мл раствора H_2SO_4 пошло 40 мл 0,1М раствора КОН. Вычислите нормальную, молярную концентрацию и титр раствора H_2SO_4.

16.8. На титрование 100 мл воды затрачено 20 мл 0,05М раствора комплексона III. Вычислите общую жесткость воды.

§16.3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В последние годы все более широкое применение получают инструментальные метода анализа, обладающие многими достоинствами: быстротой анализа, высокой чувствительностью, возможностью одновременного определения нескольких компонентов, сочетания нескольких методов, автоматизации и использования компьютеров для обработки результатов анализа. Как правило в инструментальных методах анализа применяются сенсоры (датчики),и прежде всего химические сенсоры, которые дают 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 ранее в данном курсе химии.

Электрохимические методы. К наиболее применимым электрохимическим методам анализа относятся потенциометрический, полярографический и кондуктометрический.

Потенциометрический метод базируется 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)

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF}\ln a_{M^{n+}} \approx E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF}\ln c_{M^{n+}}. \qquad (9.10)$$

Соответственно по значению 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. §8.6). Потенциал ионселективного электрода зависит от активности, а в разбавленных растворах – от концентрации

ионов в соответствии с уравнением Нернста (уравнение 9.10). Наиболее широко известны ионселективные стеклянные электроды для измерения pH. На поверхности стеклянного электрода происходит реакция ионного обмена

$$Kt^{+}_{CT} + H^{+}_{P} \rightleftarrows H^{+}_{CT} + Kt^{+}_{P},$$

$Kt_{ст}$ – катионы стекла (K^+, Na^+, Li^+), индекс р означает раствор.

На границе стекла и раствора возникает скачок потенциала, величина которого зависит от активности ионов водорода

$$E = E^0 + \frac{2{,}3RT}{F}\lg a_{H^+} = E^0 - \frac{2{,}3RT}{F}\text{pH}. \qquad (16.2)$$

Измерительная ячейка со стеклянным и вспомогательным электродами соединена с прибором pH-метром, предназначенным для измерения pH растворов.

Промышленностью также выпускаются ионселективные электроды для определения концентрации ионов Na^+, K^+, NH_4^+, Cl^- (предел определения $10^{-1} - 10^{-6}$ моль/л) и ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, NO_3^- (предел определения $10^{-1} - 10^{-4}$ моль/л).

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 капающий, второй электрод неподвижный с большой площадью поверхности. В ячейку заливается анализируемый раствор. При прохождении тока анализируемый ион осаждается на капле ртути и растворяется в этой капле:

$$M^{n+} + ne + Hg = M\,(Hg)$$

Напряжение ячейки определяется прежде всего потенциалом капающего электрода, на котором возникает значительная концентрационная поляризация, так как он имеет небольшую площадь поверхности и соответственно высокую плотность тока (§9.5). Восстановление его ионов протекает в режиме предельного тока (уравнение 9.19), которое для капающего электрода имеет выражение:

$$I_{пр} = K_1 D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c = K_2 c, \qquad (16.3)$$

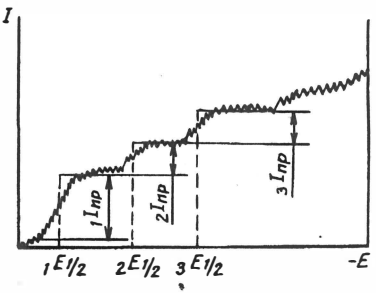
где K_1 и K_2 – константы; D – коэффициент диффузии; m – масса капли ртути; t – время образования капли; c – концентрация анализируемого металла в растворе.

Потенциал ртутного электрода определяется природой разряжающихся ионов и током, зависящим от концентрации ионов:

$$E = E_{1/2} + \frac{2{,}3RT}{nF}\lg\frac{I}{I_{пр} - I}, \qquad (16.4)$$

где $E_{1/2}$ – потенциал полуволны, определяемый природой ионов; I – ток, $I_{пр}$ – предельный ток (уравнение 16.3).

Если в растворе присутствует один разряжающийся ион, то полярографическая кривая (полярограмма) имеет одну волну, при наличии нескольких ионов – несколько волн (рис. 16.1). По значению потенциала полуволны определяется вид ионов, а по величине предельного тока – их концентрация. Таким образом полярографический метод позволяет определять концентрацию нескольких ионов в растворе.



Р и с. 16.1. Полярограмма раствора, содержащего несколько катионов

Кондуктометрия. Электрическая проводимость разбавленных растворов пропорциональна 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 производится с помощью специальных приборов – хроматографов. Разработано несколько методов анализа, которые классифицируются по механизму процесса и природе частиц (молекулярная, ионообменная, осадительная, распределительная хроматография) и по формам применения (колоночная, капиллярная, тонкослойная и бумажная). Молекулярная хроматография основана на различной адсорбируемости молекул на адсорбентах, ионообменная хроматография – на различной способности к обмену ионов раствора (см. §8.6). В осадительной хроматографии используется различная 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 (§8.2). Молекулярная (жидкостная адсорбционная), ионообменная и осадительная хроматография обычно проводятся в хроматографических колонках соответственно с адсорбентом, ионообменным материалом или инертным носителем с реагентом.

Распределительная хроматография, как правило, выполняется 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. Они включают в себя 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 проба вещества нагревается до очень высоких температур (2000 – 15000°С). 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 возможности определять микро- и ультрамикроколичества вещества, анализировать несколько элементов, причем за короткое время.

Разновидностью эмиссионного анализа является эмиссионная пламенная фотометрия, в которой исследуемый раствор вводят в бесцветное пламя горелки. По изменению цвета пламени судят о виде вещества, а по интенсивности окрашивания пламени – о концентрации вещества. Анализ выполняют с помощью прибора – пламенного фотометра. Метод в основном используется для анализа щелочных, щелочно-земельных металлов и магния.

Методы, основанные на свечении анализируемого вещества под воздействием ультрафиолетовых (фотолюминесценция), рентгеновских (рентгенолюминесценция) и радиоактивных (радиолюминесценция) лучей называются люминесцентными. Некоторые вещества обладают люминесцентными свойствами, другие вещества могут люминесцировать после обработки специальными реактивами. Люминесцентный метод анализа характеризуется очень высокой чувствительностью (до $10^{-10} – 10^{-13}$ г люминесцирующих примесей).

Методы, основанные на изучении спектров поглощения лучей анализируемыми веществами, получили название абсорбционно-спектральных. При прохождении света через раствор свет

или его компоненты поглощаются или отражаются. По величине поглощения или отражения лучей судят о природе и концентрации вещества.

В соответствие с законом Бугера—Ламберта—Бера зависимость изменения интенсивности потока света, прошедшего через раствор, от концентрации окрашенного вещества в растворе c, выражается уравнением

$$\lg (I_0 / I) = \varepsilon l c , \qquad (16.5)$$

где I_0 и I – интенсивность потока света, падающего на раствор и прошедшего через раствор; 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 градуированными графиками, построенными на стандартных растворах.

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 вещества в очень малых количествах.

Оптический метод, основанный на отражении света твердыми частицами, взвешенными в растворе, называется нефелометрическим. Анализ проводится 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, характеризуемых высокой чувствительностью, быстротой и надежностью определения, возможностью анализа многокомпонентных систем.

Вопросы и задачи для самоконтроля

16.9. Какие принципы лежат в основе потенциометического и полярографического методов анализа?

16.10. Если концентрация ионов а) Ag^+, б) Zn^{2+}, в) 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. В чем заключается разница в спектрофотометрии и фотоколориметрии?

Нам тайны нераскрытые раскрыть пора —
Лежат без пользы тайны, как в копилке.
Мы тайны эти с корнем вырвем у ядра —
На волю пустим джина из бутылки.

В.Высоцкий

Глава семнадцатая

ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ И РАДИОХИМИЯ

Ядерная химия устанавливает взаимосвязь между физико-химическими и ядерными свойствами вещества. Радиохимия изучает химию ядерных превращений и сопутствующие им физико-химические процессы, а также химию радиоактивных веществ.

§17.1. АТОМНОЕ ЯДРО. РАДИОАКТИВНОСТЬ

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, равный $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Нейтрон n — незаряженная частица, обладающая массой $1{,}674 \cdot 10^{-27}$ кг.

Заряд ядра равен целому числу Z (порядковому номеру элемента) единиц зарядов протона. Его пишут слева снизу 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 пишут слева вверху у символа атома. Так, запись ^{12}C обозначает атом углерода с ядерным массовым числом 12.

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

$$E = mc^2,$$

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

Согласно этому уравнению, уменьшение массы на 0,0304 а.е.м. при образовании ядра гелия из двух протонов и двух нейтронов соответствует выделению энергии $4{,}52 \cdot 10^{-12}$ Дж или $2{,}72 \cdot 10^{9}$ кДж/моль ядер гелия. Соответственно 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. Так как на современном уровне для объяснения природы химических процессов и свойств химических систем пока не требуется привлечения этих типов элементарных частиц, то 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 количество нейтронов, называют изотопами. Так, символами $^{12}_{6}C$ и $^{13}_{6}C$ обозначают изотопы углерода. Большинство химических элементов является совокупностями изотопов. Например, природный кислород состоит из изотопов $^{16}_{8}O$ (99,76%), $^{17}_{8}O$ (0,04%) и $^{18}_{8}O$ (0,2%), природный хлор — из изотопов $^{35}_{17}Cl$ (75,53%) и $^{37}_{17}Cl$ (24,47%). Наличие нескольких изотопов у элементов — основная причина дробных значений атомных масс элементов. Наиболее многочисленны изотопы (по 6—10) у элементов с Z от 40 до 56, т.е. расположенных в середине периодической системы элементов. При этом число устойчивых (стабильных) изотопов меньше числа неустойчивых, т.е. радиоактивных. Элементы, начиная с 84 (полоний) и кончая 92 (уран), состоят только из неустойчивых изотопов. При $Z > 92$ изотопы становятся настолько нестабильными, что все тяжелые элементы, начиная с нептуния (93), получены искусственным путем.

Так как изотопы одного и того же элемента имеют одинаковый заряд ядра и соответственно одинаковое электронное строение, то химические свойства их практически тождественны. Исключение составляют изотопы легких элементов, у которых атомные массы существенно различаются. У таких изотопов и их соединений наблюдается заметная разница химических свойств. Примерами таких изотопов могут быть протий $^{1}_{1}H$, дейтерий $^{2}_{1}H$ (Д) и тритий $^{3}_{1}H$ (Т).

Естественная радиоактивность. Многие ядра атомов неустойчивы и могут самопроизвольно превращаться в другие ядра. Явление самопроизвольного распада ядер природных элементов получило название естественной радиоактивности. Естественная радиоактивность открыта французскими физиками А. Беккерелем (1896), М. Кюри и П. Кюри (1898). К основным типам самопроизвольных ядерных процессов относятся α- и β-распады и спонтанное деление. При α-распаде ядро испускает α-частицы (ядра гелия) с массовым числом четыре и положительным зарядом два, что приводит к образованию изотопа элемента с зарядом ядра на две единицы меньше исходного. Выделение α-частиц характерно для большинства элементов с массовыми числами, превышающими 208, например, для изотопа урана:

$$^{234}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{230}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

При β-распаде происходит испускание ядром электрона e^- или позитрона e^+ или захват ядром электрона с одного из ближайших к ядру энергетических уровней. При этом нейтрон превращается в протон или протон — в нейтрон. β-Распад сопровождается выделением заряженных частиц нейтрино или антинейтрино. Нейтрино и антинейтрино обозначаются символами соответственно ν и $\tilde{\nu}$.

При электронном β-распаде

$$\mathrm{n} \rightarrow \mathrm{p} + e^- + \tilde{\nu}$$

излучаются электрон и антинейтрино. Например:

$$^{214}_{83}\mathrm{Bi} \rightarrow {}^{214}_{84}\mathrm{Po} + e^- + \tilde{\nu}$$

При позитронном β-распаде

$$\mathrm{p} \rightarrow \mathrm{n} + e^+ + \nu$$

испускаются позитрон и нейтрино. Например,

$$^{11}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{11}_{5}\mathrm{B} + e^+ + \nu$$

При электронном захвате

$$\mathrm{p} + e \rightarrow \mathrm{n} + \nu$$

ядро захватывает электрон с ближайшего уровня и испускает нейтрино. Например,

$$^{72}_{34}\mathrm{Se} + e \rightarrow {}^{72}_{33}\mathrm{As} + \nu$$

При β-распаде массовое число ядер не изменяется. При β-распаде возникают атомы новых элементов, смещенных на одно место от исходного элемента к концу периодической системы (для электронного β-распада) или к ее началу (для позитронного β-распада или электронного захвата).

Спонтанным делением называется самопроизвольный распад ядер тяжелых элементов на два (реже на три, четыре) ядра атомов элементов, находящихся в середине периодической системы. Спонтанное деление сопровождается излучением нейтронов. Спонтанному делению подвергаются ядра атомов урана (^{232}U, ^{235}U и ^{238}U), тория (^{230}Th и ^{232}Th) и др., например:

$$^{232}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{138}_{56}\mathrm{Ba} + {}^{86}_{36}\mathrm{Kr} + 8\mathrm{n}$$

Продолжительность ядерных процессов варьируется в очень больших пределах: от малых долей секунды до миллиарда лет и более. Реакция радиоактивного распада подчиняется кинетическому уравнению для реакции первого порядка (см. §7.1)

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \qquad (17.1)$$

где N_t — число нераспавшихся ядер к моменту времени t; N_0 — первоначальное число ядер; λ — постоянная радиоактивного распада.

Для характеристики скорости распада радиоактивных веществ используют величину, называемую периодом полураспада.

Период полураспада $t_{1/2}$ — промежуток времени, в течение которого первоначальное число ядер радиоактивного вещества вследствие распада уменьшается вдвое. Значение $t_{1/2}$ можно легко вывести из уравнения (17.1). Так как при $t = t_{1/2}$ $N_t = N_0/2$, то

$$t_{1/2} = \lambda^{-1}\ln 2 = 0{,}693\lambda^{-1}. \qquad (17.2)$$

Из уравнений (17.1) и (17.2) получаем

$$t = (t_{1/2}/0{,}693)\ln(N_0/N_t). \qquad (17.3)$$

По уравнениям (17.1)—(17.3) можно определить время t, прошедшее после начала распада, или первоначальное число ядер N_0, или период полураспада $t_{1/2}$. Периоды полураспада радиоактивных изотопов лежат в очень широких пределах. Так, $t_{1/2}$ $^{232}_{90}$Th равен $1{,}39\cdot10^{10}$ лет, $^{226}_{88}$Ra – 1617 лет, $^{210}_{84}$Po – 138,401 дня, $^{212}_{84}$Po – $3{,}40\cdot10^{-7}$ с (табл. 17.1).

Таблица 17.1 **Типы распада и периоды полураспада некоторых радиоактивных изотопов**

Естественные радиоизотопы	Тип распада	$t_{1/2}$, годы	Искусственные радиоизотопы	Тип распада	$t_{1/2}$, годы
$^{232}_{90}$Th	α	$1{,}39\cdot10^{10}$	$^{137}_{55}$Cs	β	30
$^{238}_{92}$U	α	$4{,}5\cdot10^{9}$	$^{90}_{38}$Sr	β	28,8
$^{235}_{92}$U	α	$7\cdot10^{8}$	$^{3}_{1}$H$_2$	β	12,2
$^{14}_{6}$C	β	5700	$^{132}_{53}$I	β	0,022 (8 сут)
$^{226}_{88}$Ra	α	1617	$^{5}_{3}$Li	α	10^{-21} с

Радиоактивные ряды. Все элементы, находящиеся в периодической системе элементов после висмута, радиоактивны. Среди последних существуют три элемента, а именно: торий-232 ($t_{1/2} = 1{,}39\cdot10^{10}$ лет), уран-235 ($t_{1/2} = 7\cdot10^{8}$ лет) и уран-238 ($t_{1/2} = 4{,}5\cdot10^{9}$ лет), продолжительность жизни которых достаточно высока, чтобы они могли сохраниться на Земле в течение прошедших 4,5—5 млрд. лет ее существования.

Изотопы $^{232}_{90}$Th, $^{238}_{92}$U и $^{238}_{92}$U — родоначальники природных радиоактивных рядов тяжелых элементов, названных соответственно рядом тория, урана и актиноурана; α- и β-превращения в этих рядах заканчиваются образованием трех устойчивых изотопов свинца: $^{208}_{82}$Pb, $^{207}_{82}$Pb и $^{206}_{82}$Pb. На рис. 17.1 приведен радиоактивный ряд урана.

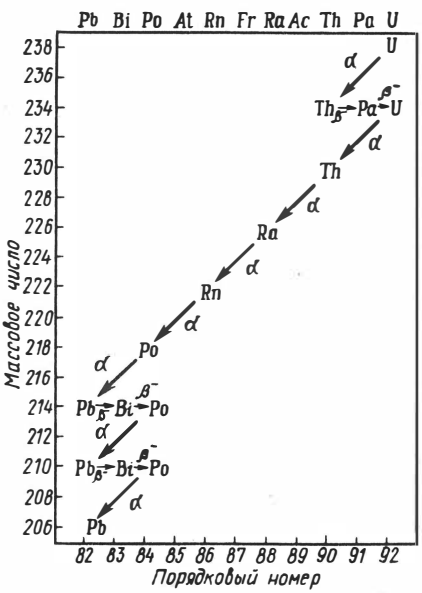


Рис. 17.1. Радиоактивный ряд урана

Итак, ядро состоит из нуклонов, которые, в свою очередь, имеют сложное строение. Большинство химических элементов являются смесями изотопов. Ядра многих атомов могут самопроизвольно превращаться в другие ядра, т.е. склонны к радиоактивности. Радиоактивность характеризуется типом распада и периодом полураспада.

Вопросы и задачи для самоконтроля

17.1. Что такое радиоактивный распад? Укажите основные типы радиоактивного распада и их особенности.

17.2. Укажите, одинаковый ли период полураспада у двух образцов следующих пар: а) 10г $^{132}_{53}$I и 100г $^{132}_{53}$I; б) 1г $^{214}_{84}$Po и 1г $^{210}_{84}$Po.

17.3. Вычислите, через какое время после получения изотопа $^{132}_{53}$I от него остается восьмая часть его исходной массы?

§17.2. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Получение новых ядер. Искусственная радиоактивность. Процессы взаимодействия ядер одних элементов с ядрами других элементов или с элементарными частицами, при которых образуются ядра новых элементов, получили название ядерных реакций. Чаще всего ядерные реакции представляют собой взаимодействие ядер с частицами сравнительно небольшой массы (α-частицами, протонами, нейтронами и т.д.)* . Первую ядерную реакцию в лаборатории осуществил Э. Резерфорд (1919)

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}_{8}O + p$$

Ядерные реакции, подобно химическим, подразделяются на реакции замещения, присоединения, диссоциации и обратимые. Например:

реакция замещения

$$^{10}_{5}B + \alpha \rightarrow {}^{13}_{6}C + p$$

реакция присоединения

$$^{27}_{13}Al + n \rightarrow {}^{28}_{13}Al + \gamma$$

В процессе ядерных реакций образуются ядра, способные к самопроизвольному распаду. Явление самопроизвольного распада искусственно полученных ядер называют искусственной радиоактивностью. Искусственную радиоактивность открыли в 1933 г. французские ученые Ирэн и Фредерик Жолио-Кюри, осуществившие ядерную реакцию:

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow n + {}^{30}_{15}P$$

---

* Для осуществления ядерных реакций необходимо сообщить частицам высокую энергию (порядка МэВ).

Радиоизотоп фосфора-30 неустойчив и распадается с образованием устойчивого ядра кремния по уравнению реакции

$$^{30}_{15}\mathrm{P} \rightarrow {}^{30}_{14}\mathrm{Si} + e^{+}$$

Искусственный синтез элементов. Открытие ядерных реакций и искусственной радиоактивности имело огромное значение для науки и техники. Появилась возможность искусственного синтеза элементов. Впервые неизвестный ранее элемент технеций был синтезирован в 1937 г. по уравнению реакции

$$^{98}_{42}\mathrm{Mo} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{99}_{43}\mathrm{Tc} + \mathrm{n}$$

Позднее были синтезированы трансурановые элементы с порядковыми номерами 93—112. Наибольшие успехи в этой области были достигнуты интернациональной группой ученых в Дубне под руководством Г.Н.Флерова и американскими учеными под руководством Г.Сиборга.

В качестве примера приведем несколько реакций синтеза трансурановых элементов:

$$^{238}_{92}\mathrm{U}+\mathrm{n} \rightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{239}_{93}\mathrm{Np}+e$$

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + \alpha \rightarrow {}^{242}_{96}\mathrm{Cm}+\mathrm{n}$$

$$^{242}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow {}^{260}_{104}\mathrm{Ku} + 4\mathrm{n}$$

Использование радиоактивных изотопов. Радиоактивные изотопы нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Они используются в приборах промышленного контроля, например, для выявления дефектов в металлах и сплавах и определения уровня жидкости в закрытых емкостях, испытания износостойкости двигателей. Ценным методом научного исследования стал метод меченых атомов. Этот метод заключается в том, что к исследуемому элементу добавляют в незначительном количестве радиоактивный изотоп, по излучению которого судят о поведении элемента в тех или иных процессах и о его содержании в объеме или на поверхности раздела веществ. В медицине радиоактивные изотопы используют для диагностики и лечения. С помощью радиоактивных изотопов определяют возраст углеродосодержащих материалов, горных пород Земли и космических тел.

Например, возраст углеродосодержащих материалов определяется с помощью радиоизотопа углерода-14, который образуется в верхних слоях атмосферы по реакции

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

Радиоактивный углерод усваивается растениями и затем животными. Он претерпевает радиоактивный β-распад

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + e$$

По содержанию радиоактивного углерода в отмерших организмах или растениях можно судить о возрасте углеродосодержащего вещества. Возраст минералов можно определить по отношению свинца-206, образующего в результате радиоактивного распада урана-238 (см. рис. 17.1), к урану-238.

Большое распространение получил радиоактивационный анализ, при котором стабильные изотопы анализируемого вещества с помощью облучения превращают в радиоактивные. По интенсивности излучения судят о количестве вещества.

Итак, в результате ядерных реакций происходят искусственные радиоактивные превращения веществ и возможен искусственный синтез элементов. Радиоактивные изотопы используются в различных областях деятельности человека.

Вопросы для самоконтроля

17.4. Что понимается под термином ядерная реакция и «искусственная радиоактивность»?

17.5. Как можно определить возраст углеродосодержащих материалов?

§17.3. ВОЗДЕЙСТВИЯ, ВЫЗВАННЫЕ РАДИОАКТИВНЫМИ ИЗЛУЧЕНИЯМИ

Обнаружение радиоактивного излучения. Для обнаружения радиоактивности наиболее широко используются счетчики Гейгера и сцинтилляционные счетчики. Действие первого основано на ионизации вещества под действием тех или иных лучей. Счетчик Гейгера состоит из трубки, в середине которой находится проволока (анод), подключенная к (+) внешнего источника тока. Катодом цепи является цилиндр трубки. Трубка заполнена аргоном или другим газом. Под действием радиоактивного излучения (α-, β- или γ-лучей), проникающего в трубку, происходит ионизация молекул, в результате которой возникает ток, усиливаемый и регистрируемый в специальном устройстве.

Принцип действия сцинтилляционного счетчика основан на детектировании флюоресценции сульфида цинка, вызываемой радиоактивным излучением.

Воздействие радиоактивного излучения. Под действием радиоактивного излучения происходит разрыв химических связей и разрушение молекул. Образующиеся при этом радикалы вступают в различные химические реакции, нарушая нормальное функционирование клеток. Глубина проникновения в организм лучей зависит от их типа. Так, α-лучи через кожу практически не проникают, β-лучи — проникают на глубину 10—20 мм, γ-лучи и рентгеновские лучи через организм проникают практически беспрепятственно. Чрезвычайно опасно попадание в организм радиоактивных веществ с пищей и питьем. Воздействие радиоактивных веществ зависит от их природы. Так, излучение стронция-90, замещающего кальций в костях, вызывает раковые заболевания. Криптон-85 воздействует на кожу и легкие.

Радиоактивные излучения могут вызывать соматические эффекты, проявляющиеся в течение всей жизни организма, в том числе в виде уменьшения числа лейкоцитов, заболевания лимфатических желез, рака крови (лейкемии). Кроме того, возможны генетические последствия, которые пока еще мало изучены.

Доза облучения. Суммарную дозу излучения (γ, α и β и др.) можно выразить в единицах энергии на массу организма (Дж/кг). Однако, воздействие на организм зависит не только от характера лучей, но и

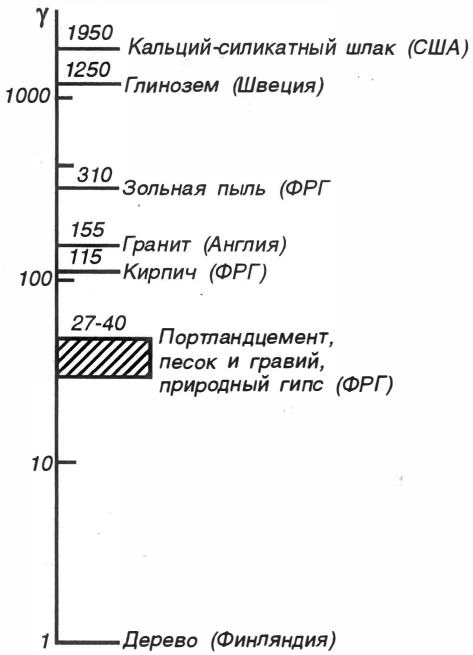
Таблица 17.2. **Воздействие радиоактивного излучения на человека и допустимые дозы излучения**

Доза, бэр (мЗв)	Действие и допустимые дозы
0,5 ($6 \cdot 10^{-5}$ бэр/ч)	Допустимая предельная доза облучения населения в нормальных условиях за год
5 (50)	Допустимая предельная доза облучения персонала АЭС в нормальных условиях за год
10 (100)	Допустимое аварийное облучение населения (разовое)
<25 (250)	Клинические симптомы не обнаружены
25-50 (250-500)	Небольшое кратковременное уменьшение числа лимфоцитов
100 (1000)	Нижний уровень развития легкой степени лучевой болезни
100—200 (1000—2000)	Тошнота, заметное уменьшение лимфоцитов
450 (4500)	Тяжелая лучевая болезнь (погибает 50% облученных)

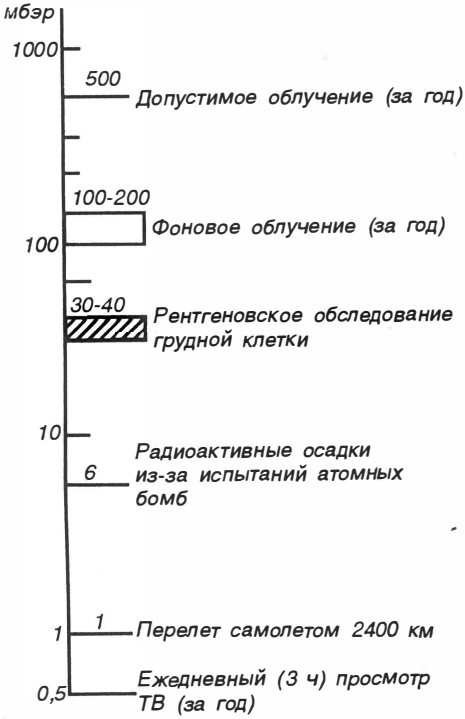
вида живых тканей, поэтому вводят поправочный коэффициент. Произведение поглощенной дозы излучения и поправочного коэффициента называется эквивалентной дозой излучения и выражается в СИ в Зивертах (1Зв = 1Дж/кг). Используется также единица измерения бэр (биологический эквивалент рентгена; 1 бэр = 0,01 Дж/кг = 0,013в).

В табл. 17.2 приведены разовые дозы и допустимые годовые дозы облучения человека.

Следует отметить, что ежегодно каждый человек в среднем получает около 100—200 мбэр за счет фонового излучения: космического и земного (от естественных изотопов). Эта цифра для различных людей может изменяться в широких пределах в зависимости от его места жительства, питания и т.д. Так, каменные дома, и особенно дома с гранитом, дают больше излучения, чем деревянные дома (рис.17.2). Основным радиоактивным компонентом строительных материалов является радон, его содержание в продуктах переработки фосфорных руд: фосфогипсах, глиноземах и кальций-силикатных шлаках особенно велико (рис. 17.2). Как показали расчеты, среднегодовая доза облучения шведов и американцев в своих домах от радона составляет 200÷300 мбэр, т.е. выше среднего фонового облучения (рис. 17.3). Радон попадает как из строительных материалов, так и из грунтов, на которых стоят дома. Часть радиоактивных веществ человеку поступает с пищей, особенно с дарами моря и олениной. Довольно высокое радиоактивное облучение человек получает с парами воды в бане или в ванной комнате.



Р и с. 17.2. Относительная удельная радиоактивность γ некоторых строительных материалов (за единицу принята радиоактивность 1 кг дерева)



Р и с . 17.3. Дозы естественного и искусственного облучения (в миллибэрах)

Некоторую долю радиоактивного облучения мы получаем за счет радиоактивных осадков, образовавшихся вследствие испытания атомного оружия, при медицинских обследования и т.д. (рис. 17.3). Человечество постоянно должно заключать компромисс между риском заболеть и риском остаться без питания, энергии и т.д. Допустимая доза облучения 500 мбэр/год — пример такого компромисса. Многие ученые в настоящее время выступают за ужесточение этой дозы.

Таким образом, радиоактивное излучение обнаруживают с помощью специальных счетчиков. Под воздействием радиоактивного излучения происходят различные химические превращения, которые могут быть опасны для организма.

Вопросы и задачи для самоконтроля

17.6 Объясните принцип действия сцинтилляционного счетчика и счетчика Гейгера.

17.7 Какими единицами выражается доза облучения?

17.8 Рассчитайте время, за которое облучение человека достигает предельно допустимой дозы для аварийной ситуации при нахождении его на открытой местности, в кирпичном доме (степень ослабления радиации 10), в деревянном доме (степень ослабления радиации 2), если прошло радиоактивное заражение местности с интенсивностью 10 Зв/ч.

§17.4. ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Ядерное деление. В конце 30-х годов итальянским ученым Э. Ферми и немецким ученым О. Ганом было открыто деление ядер урана при облучении нейтронами, а российскими учеными Петржаком и Г.Флеровым — самопроизвольное деление ядер урана. Реакция деления ядер

урана сопровождается выделением громадного количества энергии.Например , при делении 1 кг урана по реакции

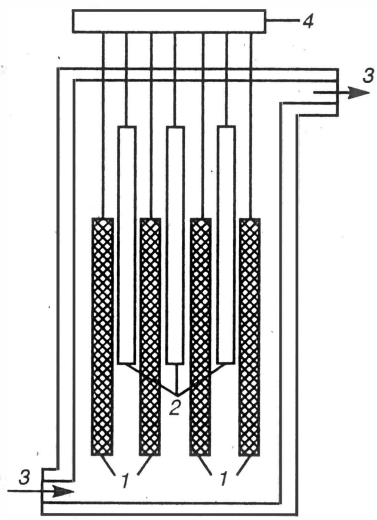
$$^{235}_{92}\mathrm{U} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{91}_{36}\mathrm{Kr} + {}^{142}_{56}\mathrm{Ba} + 3\mathrm{n}$$

выделяется энергия, эквивалентная энергии реакции горения 2 млн. кг угля.

Как видно из уравнения, в процессе реакции увеличивается число нейтронов, которые, в свою очередь, могут вызвать новые деления ядер, т.е. возникает цепная ядерная реакция — ядерный взрыв. Разветвленная ядерная реакция осуществляется в атомной бомбе.

Атомные реакторы. Число нейтронов, способных к продолжению ядерной реакции, можно регулировать введением в реакционный объем стержней, замедляющих или поглощающих нейтроны. При этом ядерная реакция становиться управляемой и используется в атомных реакторах для получения электрической энергии на электростанциях (АЭС), электрической и тепловой энергии на транспортных объектах (атомоходах).

Основным ядерным топливом в атомных реакторах служит уран-235, способный к ядерному делению при облучении нейтронами, имеющими определенную скорость движения. Обычно в атомных реакторах используется диоксид урана UO_2. Кроме того, в качестве ядерного топлива могут быть использованы плутоний-239 и уран-233. Ядерное топливо находится в тепловыделяющих элементах (ТВЭЛах) — трубках из циркония, нержавеющей стали или других сплавов (рис. 17.4). Для обеспечения захвата нейтронов ядерным топливом активная зона содержит замедлитель нейтронов. Контроль скорости тепловыделения обеспечивается регулирующими стержнями, содержащими вещества, поглощающие нейтроны (бор, кадмий). Теплота от ТВЭЛов отводится теплоносителем.



Р и с . 17.4. Схема активной зоны атомного реактора:
1 — ТВЭЛы; 2— регулирующие стержни; 3 — теплоносители; 4 — привод стержней

По мере накопления продуктов деления ядерного топлива ухудшается работа реактора, поэтому ТВЭЛы периодически заменяются на новые. Для снижения радиоактивности отработанные ТВЭЛы длительное время хранятся рядом с реактором в специальном бассейне. После этого уран и плутоний отделяются от продуктов ядерного распада, которые поступают на захоронение в специально отведенных местах.

В настоящее время применяются два типа атомных энергетических реакторов:

а) с замедлителями из графита или тяжелой воды (D_2O) с газовым или водяным охлаждением;

б) с замедлителем из обычной воды или графита с водяным охлаждением.

В России наиболее широко используются водо-водяные энергетические реакторы (ВВЭР). Замедлителями нейтронов служит бор, который вводится в виде H_3BO_3. Для нейтрализации H_3BO_3 в контур добавляют KOH или LiOH. Кроме того, используются канальные реакторы большой мощности (РБМК), состоящие из графитовых блоков, в цилиндрических каналах которых находятся ТВЭЛы. Реакторы РБМК установлены на Курской, Ленинградской, Чернобыльской (Украина), Смоленской и других АЭС. Тяжелейшая авария четвертого блока Чернобыльской АЭС показала, что эти реакторы недостаточно надежны. Эта авария привела к пересмотру отношения к АЭС в нашей стране. Следует, однако, заметить, что АЭС, работающие во Франции, Японии и других странах, проявили себя достаточно надежными и обеспечили чистоту окружающей среды. Без решения проблемы значительного повышения надежности АЭС в нашей стране дальнейшее развитие атомной энергетики будет невозможно.

Серьезной проблемой энергетики является также хранение отходов атомной промышленности, включая отходы обогатительных фабрик, предприятий, производящей фториды и оксиды урана, АЭС и других предприятий. Только вблизи обогатительных фабрик накопилось более 100 млн. т отходов. Радиоактивные отходы АЭС можно захоронить под землю. Однако нет полной уверенности, что при длительном хранении они не попадут в подземные воды. Необходимо дальнейшее изучение этой проблемы.

В природном уране содержится 99,3% урана-238 и лишь 0,7% урана-235. При таком соотношении изотопов цепная ядерная реакция

не развивается. Для обеспечения протекания ядерной реакции природный уран обогащают ураном-235, примерно до 3%. Так как содержание урана-235 в природе невелико, то при ускоренном развитии атомной энергетики природные запасы его могут быстро истощиться. Однако учеными открыты ядерные реакции, в результате которых выделяется энергия и вырабатывается новое ядерное топливо, например:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{-\beta} {}^{239}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow{-\beta} {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}$$

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{233}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow{-\beta} {}^{233}_{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow{-\beta} {}^{233}_{92}\mathrm{U}$$

Образующиеся в результате реакций плутоний-239 и уран-233 могут использоваться для получения атомной энергии.

Процесс воспроизводства ядерного горючего осуществляется в атомных реакторах-размножителях.

При воздействии на плутоний 239 быстрых нейтронов (БН) на 10 поглощенных выделяется 29 нейтронов. Быстрые нейтроны значительно меньше поглощаются конструкционными материалами и продуктами деления. В России работает реактор-размножитель БН-600 на Белоярской АЭС.

Термоядерный синтез. Энергия может быть получена не только при делении тяжелых ядер, но и при слиянии легких ядер, при этом возникает дефект массы. За счет реакции слияния легких ядер выделяется энергия на Солнце. Реакции слияния легких ядер получила название ядерного синтеза. Некоторые реакции ядерного синтеза приведены ниже:

$$^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \mathrm{n} \qquad \Delta H^0 = -1{,}6 \cdot 10^{12}\ \text{кДж/моль};\quad (1)$$

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{3}_{2}\mathrm{He} + \mathrm{n} \qquad \Delta H^0 = -3{,}1 \cdot 10^{11}\ \text{кДж/моль};\quad (2)$$

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{6}_{3}\mathrm{Li} \rightarrow {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \qquad \Delta H^0 = -4{,}8 \cdot 10^{11}\ \text{кДж/моль};\quad (3)$$

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{6}_{3}\mathrm{Li} \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} \qquad \Delta H^0 = -10{,}3 \cdot 10^{12}\ \text{кДж/моль}.\quad (4)$$

Как видно, при протекании ядерного синтеза выделяется громадное количество энергии, которое в миллиарды и десятки миллиардов раз превышает количество энергии, выделяемое при горении органического топлива. Особенно энергетически выгодны реакции (1) и (4). Следует также отметить, что продукты ядерного синтеза, как правило, не радиоактивны.

Однако такие реакции могут осуществляться при очень высоких температурах, составляющих миллионы градусов, поэтому они называются термоядерными. Например, для реакции (1) необходима температура 40 млн. градусов. Для достижения таких высоких начальных температур требуется специальный источник энергии, например, энергия мощных лазеров. Очень трудной является также задача ограничения реакции в пространстве. Если удастся преодолеть эти трудности, человечество получит практически неограниченный источник энергии.

Итак, человечество освоило технологию превращения ядерной энергии в электрическую. Необходима дальнейшая работа по повышению надежности АЭС. Остается пока нерешенной проблема хранения отходов атомной промышленности. Имеется перспектива использования термоядерной энергии.

Вопросы для самоконтроля

17.9. Какие металлы и для какой цели используются в атомных реакторах?
17.10. Что такое реакторы-размножители?

§17.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К радиоактивным относят все элементы после висмута, однако наибольший интерес представляют актиноиды-уран, торий и плутоний, которые нашли применение в ядерных реакторах или в автономных источниках энергии.

Торий. Это элемент с атомным номером 90, атомной массой 232,038. Содержание в земной коре $8 \cdot 10^{-4}$% (масс. доли) в основном в виде изотопа ^{232}Th ($t_{1/2}$ = $1{,}39 \cdot 10^{10}$ лет). Электронная структура $6d^2 7s^2$, степень окисления +2, +3 и +4, последняя наиболее характерна.

Хотя стандартный электродный потенциал реакции

$$Th \leftrightarrow Th^{4+} + 4e,$$

имеет отрицательное значение(E^0_{298} = —1,90 В), однако на воздухе торий устойчив вследствие образования пассивных слоев. Порошкообразный торий пирофорен. Торий пассивируется под действием сильных окислителей, таких, как концентрированная HNO_3. Медленно растворяется в разбавленных растворах HF, HNO_3, и H_2SO_4 и концентрированных растворах HCl и H_3PO_4. Реагируют с фтором и при нагревании с H_2, Cl_2, Br_2, S, P, N_2 и H_2S. Для получения тория и его

соединений выщелачивают (кислотой или щелочью) торийсодержащие руды, отделяют сопутствующие металлы экстракционными методами. В результате переработки выделяют ThO_2, ThF_4 или $ThCl_4$. Металлический торий получают восстановлением ThO_2 кальцием или электролизом расплава ThF_4 и других галогенидов.

Торий является перспективным ядерным топливом для получения урана-233 по реакции

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + n + \gamma \rightarrow {}^{233}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow{-\beta} {}^{233}_{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow{-\beta} {}^{233}_{92}\mathrm{U}$$

Уран. Это актиноид с атомным номером 92, атомной массой 238,029. Содержание в земной коре $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ % (масс. доли) в основном в виде изотопа ^{238}U ($t_{1/2} = 4{,}51 \cdot 10^9$ лет). Электронная структура $5f^3 6d^1 7s^2$. В соответствии с электронной структурой имеет степени окисления от +2 до +6, наиболее характерная степень окисления +4. Равновесный электродный потенциал урана имеет отрицательное значение

$$U + 2H_2O = UO_2 + 4H^+ + 4e\,, \qquad E^0_{298} = -1{,}4 \text{ В}.$$

На воздухе покрывается тонкой пленкой, не защищающей от коррозии. Порошкообразный уран пирофорен. Уран активно растворяется в растворах HCl и HNO_3, медленно — в растворах H_3PO_4, HF и H_2SO_4, устойчив в щелочах. На воздухе уран окисляется. Скорость окисления резко возрастает при температуре выше 150^0C. При окислении образуются оксиды $UO, UO_2, U_4O_9, U_3O_7, U_3O_8, UO_3$. Наиболее устойчивы оксиды UO_2 и UO_3, причем UO_2 имеет основной, а UO_3 — амфотерный характер. При растворении UO_3 в кислотах образуются соли уранила UO_2^{2+}.

К настоящему времени имеется несколько методов получения урана и его соединений.

Ураносодержащие руды после измельчения и обогащения вскрывают раствором H_2SO_4 или Na_2CO_3 с получением соответственно UO_2SO_4 или $Na_4UO_2(CO_3)_3$. После перевода солей в нитратную форму их экстрагируют в трибутилфтале (ТБФ) в виде $UO_2(NO_3)_2$ТБФ. Если соли находятся в пульпе с малым содержанием уранила, то их извлекают из пульпы с помощью ионнообменных смол. Далее фторированием получают гексафторид урана который переводят либо в диоксид

$$UF_6 + 3H_2 + O_2 = UO_2 + 6HF$$

либо в тетрафторид

$$UF_6 + H_2 = UF_4 + 2HF$$

Диоксид урана высокой частоты используется в атомных реакторах. Из тетрафторида урана получают металлический уран восстановлением кальцием или магнием. Разрабатываются ядерные реакторы с расплавленным топливом UF_6, находящимся в смеси с фторидами лития и бериллия.

Плутоний. Это искусственный радиоактивный элемент. Известны 15 изотопов плутония от ^{232}Pu до ^{246}Pu. Наиболее важен для практики изотоп ^{239}Pu($t_{1/2}$ =2,4·10^4 лет). Электронная структура $5f^6 6d^0 7s^2$. В соответствии с электронной структурой следует ожидать степени окисления от +2 до +8, однако соединения со степенью окисления +8 неизвестны. Наиболее характерна степень окисления +4. Компактный плутоний медленно окисляется на воздухе, порошкообразный металл пирофорен. Медленно взаимодействует с водой, растворяется в растворах HCl, $HClO_4$ и H_3PO_4, пассивируется концентрированными кислотами-окислителями: HNO_3 и H_2SO_4. При нагревании взаимодействует с галогенами, водородом, азотом и серой.

Плутоний получают в ядерных реакторах. Выделяют и очищают изотопы плутония в основном методами адсорбции и экстракции. Металлический плутоний можно получить восстановлением PuF_4 и $PuCl_4$ кальцием. Плутоний-239 служит топливом в атомных реакторах, а также для изготовления атомного оружия. Плутоний-238 ($t_{1/2}$= =86,4 г) применяют для изготовления атомных ядерных источников электрического тока. Плутоний сильно токсичен.

Итак, торий, уран и плутоний относятся к химически активным металлам, взаимодействующим со многими кислотами и окислителями. На воздухе металлы в той или иной степени защищены оксидными пленками. Порошкообразные металлы пирофорны. Уран, плутоний и торий используются в атомной энергетике.

Вопросы для самоконтроля

17.11. Напишите уравнения электродных реакций, протекающих при электролизе расплава ThF_4 с нерастворимыми анодами.

17.12. Определите степень окисления урана в соединении UO_2SO_4.

17.13. Какую роль (окислителя или восстановителя) играют уран, водород и кислород в реакции

$$UF_6+3H_2+O_2=UO_2+6HF$$

17.14 Напишите уравнение реакции восстановления $PuCl_4$ кальцием.

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия, изучающая вещества и законы их превращения, охватывает огромную область человеческих знаний. В настоящем учебнике излагаются наиболее общие законы химии и химические процессы, которые либо не изучались, либо частично изучались в школе: квантово-механическая модель атомов и периодический закон элементов Д.И. Менделеева, модели химической связи в молекулах и твердых телах, элементы химической термодинамики, законы химической кинетики, химические процессы в растворах, а также окислительно-восстановительные, электрохимические, ядерно-химические 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 различный 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 теоретических ее основ (законов поведения электронов в атомах и молекулах, теории химической связи, разработка методов расчета структур молекул и твердых тел, теорий химической кинетики, растворов и электрохимических процессов и др.) Вместе с тем, перед химией стоят многие нерешенные пока задачи, такие как разработка общей теории растворов, катализа, развитие химии твердого тела и др.

Теоретические законы и эксперименты позволяют химикам синтезировать новые химические соединения, которые находят применение в практике, например, соединения благородных газов, соединения, обладающие высокотемпературной сверхпроводимостью, высокой ионной проводимостью (суперионики), фуллерены, полимеры с особыми свойствами, например, полимерные проводники первого и второго рода, соединения включения (клатраты) и слоистые соединения, конструкционная керамика, композиты 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, крио-, плазмохимические и мембранные технологии и др.

Важная роль отводится химии в решении кардинальных проблем, стоящих перед человечеством, таких как более полная комплексная переработка природного сырья, в том числе, ископаемого топлива, освоение энергии Солнца, использование сырьевых богатств Мирового Океана, борьба с болезнями, 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. Кроме того, развитие химии приведет к открытию новых явлений, эффектов и процессов, и новых материалов.

Полученные в курсе химии знания необходимы при изучении последующих курсов, таких как сопротивление материалов, материаловедение, основы теплопередачи, теоретические основы различных технологических процессов в электротехнике, электронике, микроэлектронике, радиотехнике, энергетике, авиационной и космической технике, машиностроении и приборостроении, в строительстве и других направлениях подготовки специалистов.

Знания химии полезны в деятельности специалистов в любой отрасли техники. Заранее невозможно предусмотреть все задачи, в решении которых специалистам потребуются химические знания. Понимание основных законов химии, умение пользоваться монографической и справочной литературой, непрерывное повышение квалификации позволят специалистам находить оптимальные решения стоящих перед ним задач, в том числе с использованием законов химии, химических процессов и веществ.

Знания химии полезны любому человеку, поскольку он постоянно сталкивается с различными веществами и с различными процессами, так как научно-технический процесс вызывает к жизни все новые материалы, новые машины, аппараты и приборы, в которых широко используются достижения химии.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Способы выражения концентраций раствора

Концентрация	Обозначение	Количество, масса или объем вещества			Способ выражения концентрации или размерности
		Растворяемого	Раствора	Растворителя	
Молярная	c_B	x моль	$м^3$, л	до 1 $м^3$, 1 л	моль/$м^3$, моль/л
Молярная концентрация эквивалентов	$c_{эк}(B)$	x моль экв	$м^3$, л	до 1 $м^3$, 1 л	моль экв/$м^3$, моль экв/л
Моляльность	$c_m(B)$	x моль	–	1 кг	моль/кг
Массовая	ρ_B	x кг	$м^3$, л	до 1 $м^3$, до 1 л	кг/$м^3$, кг/л
Титр	T_B	x г	мл, $см^3$	до 1 мл	г/мл, г/$см^3$
Молярная доля*	x_B	x моль	$(x+y)$ моль	y моль	$x/(x+y)$
Массовая доля*	ω_B	x кг	$(x+y)$ кг	y кг	$x/(x+y)$
Объемная доля*	φ_B	x $м^3$	$(x+y)$ $м^3$	y $м^3$	$x/(x+y)$

* Молярная, массовая и объемная доли могут быть выражены в % (умножением на 100), промилле, ‰ (умножением на 1000), в частях на миллион, ppm (умножением на 10^6) и в частях на миллиард, ppb (умножением на 10^9).

2. Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)
Ag (к)	0,00	0,00	42,69
AgBr (к)	-99,16	-94;9	107,10
AgCl (к)	-127,07	-109,70	96,11
Ag_2O (к)	-30,56	-10,82	121,81
AgO (к)	44,6	40,8	57,78
Al (к)	0,00	0,00	28,32
Al_2O_3 (к, корунд)	-1676,0	-1580,0	50,94
Br_2 (ж)	0,00	0,00	152,3
Br_2 (г)	30,92	3,14	245,35

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль· К)
C (алмаз)	1,83	2,85	2,38
C (графит)	0,00	0,00	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_2H_2 (г)	226,75	209,2	200,8
C_2H_4 (г)	52,28	68,11	219,4
C_2H_6 (г)	-84,68	-32,89	229,5
C_3H_8 (г)	-104,0	-23,49	269,9
C_6H_6 (ж)	49,0	124,5	172,8
CH_3OH (ж)	-238,6	-166,23	126,8
C_2H_5OH (ж)	-277,7	-174,76	160,7
Ca (к)	0,00	0,00	41,42
$CaCO_3$ (кальцит)	-1207,1	-1128,76	92,88
CaO (к)	-635,5	-604,2	39,7
$Ca(OH)_2$ (к)	-986,2	-898,5	83,4
$CaSO_4$ (к)	-1424	-1318,3	106,7
Cl_2 (г)	0,00	0,00	222,96
Cr (к)	0,00	0,00	23,76
Cr_2O_3 (к)	-1141	-1058	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)	0,00	0,00	202,9
Fe (к)	0,00	0,00	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_2O_3 (к)	-822,16	-740,98	89,96
Fe_3O_4 (к)	-1117,7	-1014,2	146,4
H (г)	217,94	203,26	114,60
H_2 (г)	0,00	0,00	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_2O (г)	-241,82	-228,61	188,7
H_2O (ж)	-285,84	-237,2	70,08
H_2O_2 (ж)	-187,8	-120,4	109,6

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)
H_2S (г)	-20,17	-33,01	205,6
HgO (к)	-90,8	-58,3	70,3
I_2 (к)	0,00	0,00	116,73
I_2 (г)	62,24	19,4	260,58
KCl (к)	-435,9	-408,3	82,7
KOH (к)	-425,8	-380,2	59,41
LiOH (к)	-487,8	-443,9	42,7
Li_2O (к)	-598,7	-562,1	37,9
Mg (к)	0,00	0,00	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	0,00	0,00	191,5
NH_3 (г)	-46,19	-16,66	192,5
N_2H_4 (ж)	50,4	149,2	121,3
NH_4OH (р)	-361,2	-254,2	165,4
NH_4Cl (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_2O_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_2SO_4 (к)	-1384,6	-1266,8	149,4
Na_2CO_3 (к)	-1130,9	-1047,7	136,0
$NaNO_3$ (р)	-446,2	-372,4	207,0
Ni (к)	0	0	29,86
NiO	-239,7	-211,7	38,0
O_2 (г)	0,00	0,00	205,04
O_3 (г)	142,3	163,4	238,8
O (г)	247,5	230,1	161,0
P (к, белый)	0,00	0,00	41,1
Pb (к)	0,00	0,00	64,9
$PbSO_4$ (к)	-918,1	-811,2	147,28
PbO_2 (к)	-276,6	-219,0	76,44
S (к,ромб)	0,00	0,00	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)	0,00	0,00	30,6
$TiCl_4$ (г)	-758,9	-714,0	353,1
Zn (к)	0,00	0,00	41,59
ZnO (к)	-349,0	-318,2	43,5
$ZnCl_2$ (к)	-415,9	-369,2	108,4

3. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов (при 298 К)

Вещество	$K_д$	Вещество	$K_д$
HCOOH	$K = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$	H_3BO_3	$K_1 = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$
CH_3COOH	$K = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$		$K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-13}$
HCN	$K = 7{,}9 \cdot 10^{-10}$		$K_3 = 1{,}6 \cdot 10^{-14}$
H_2CO_3	$K_1 = 4{,}45 \cdot 10^{-7}$	H_2O	$K = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$
	$K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$	NH_4OH	$K = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$
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_2SO_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_2S	$K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$	$Fe(OH)_2$	$K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$
	$K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$	$Fe(OH)_3$	$K_2 = 1{,}82 \cdot 10^{-11}$
H_2SiO_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_3PO_4	$K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$Ni(OH)_2$	$K_2 = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$
	$K_2 = 6{,}31 \cdot 10^{-8}$	$Cr(OH)_3$	$K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$
	$K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$	AgOH	$K = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$
$HAlO_2$	$K = 6 \cdot 10^{-13}$	$Pb(OH)_2$	$K_1 = 9{,}6 \cdot 10^{-4}$
			$K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$

* $K_д$ определена при 30°С.

4. Произведения растворимости труднорастворимых в воде соединений (при 298 К)

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	$1{,}93 \cdot 10^{-8}$
$MgCO_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$Al(OH)_3$	$5{,}1 \cdot 10^{-33}$
$CaCO_3$	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$	$Cr(OH)_3$	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$
$CaSO_4$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$Cu(OH)_2$*	$5{,}0 \cdot 10^{-19}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}0 \cdot 10^{-25}$	$Fe(OH)_2$	$1{,}65 \cdot 10^{-15}$
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	$2{,}0 \cdot 10^{-15}$	$Zn(OH)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-17}$

* ПР определено при 293 К.

5. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов при указанных температурах

Комплексный ион	t, °C	$K_н$	Комплексный ион	t, °C	$K_н$
$[AgEn]^+$	20	$2{,}0\cdot10^{-5}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	25	$1\cdot10^{-24}$
$[AgCl_2]^-$	25	$1{,}76\cdot10^{-5}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	25	$1\cdot10^{-31}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	30	$9{,}3\cdot10^{-8}$	$[HgCl_4]^{2-}$	25	$8{,}5\cdot10^{-16}$
$[AgBr_2]^-$	25	$7{,}8\cdot10^{-8}$	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	22	$5{,}3\cdot10^{-20}$
$[AgEDTA]^{3-}$	20	$4{,}8\cdot10^{-8}$	$[HgBr_4]^{2-}$	25	$1\cdot10^{-21}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	20	$2{,}5\cdot10^{-14}$	$[HgI_4]^{2-}$	25	$1{,}48\cdot10^{-30}$
$[Ag(CN)_2]^-$	18	$8\cdot10^{-22}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	25	$4\cdot10^{-42}$
$[CaEDTA]^{2-}$	20	$2{,}58\cdot10^{-11}$	$[MgEDTA]^{2-}$	20	$2{,}4\cdot10^{-9}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	25	$7{,}56\cdot10^{-8}$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	25	$1{,}12\cdot10^{-8}$
$[Cd(En)_2]^{2+}$	25	$6\cdot10^{-11}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	25	$1{,}8\cdot10^{-14}$
$[CdEDTA]^{2-}$	20	$3{,}3\cdot10^{-17}$	$[Ni(En)_2]^{2+}$	25	$8{,}32\cdot10^{-15}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	25	$1{,}41\cdot10^{-19}$	$[NiEDTA]^{2-}$	20	$3{,}54\cdot10^{-19}$
$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	30	$2{,}8\cdot10^{-6}$	$[PbBr_4]^{2-}$	25	$1\cdot10^{-3}$
$[Co(En)_2]^{2+}$	25	$2{,}19\cdot10^{-11}$	$[PbI_3]^-$	25	$2{,}22\cdot10^{-5}$
$[CoEDTA]^{2-}$	20	$7{,}9\cdot10^{-14}$	$[Pb(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	$4{,}74\cdot10^{-6}$
$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	$1{,}0\cdot10^{-9}$	$[Zn(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	$3{,}4\cdot10^{-7}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	30	$2{,}14\cdot10^{-13}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	30	$3{,}46\cdot10^{-10}$
$[CuEDTA]^{2-}$	20	$1{,}6\cdot10^{-19}$	$[Zn(En)_2]^{2+}$	25	$8{,}5\cdot10^{-12}$
$[Cu(En)_2]^{2+}$	25	$7{,}41\cdot10^{-21}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	25	$3{,}6\cdot10^{-16}$
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	25	$9{,}6\cdot10^{-29}$	$[ZnEDTA]^{2-}$	20	$3{,}2\cdot10^{-17}$
			$[Zn(CN)_4]^{2-}$	18	$1{,}3\cdot10^{-17}$

Примечание. En – этилендиамин $NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$; EDTA – этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон):

$$(HCOO - CH_2)_2 = N - CH_2 - CH_2 - N = (CH_2 - COOH)_2.$$

6. Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов (T=298 K)

Электрод	Электродная реакция	E^0, В
Li^+/Li	$Li^+ + e = Li$	-3,045
Rb^+/Rb	$Rb^+ + e = Rb$	-2,925
K^+/K	$K^+ + e = K$	-2,925
Cs^+/Cs	$Cs^+ + e = Cs$	-2,923
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,866

Электрод	Электродная реакция	E^0, В
Na^+/Na	$Na^+ + e = Na$	-2,714
La^{3+}/La	$La^{3+} + 3e = La$	-2,522
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,363
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2e = Be$	-1,847
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,662
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2e = Ti$	-1,628
V^{2+}/V	$V^{2+} + 2e = V$	-1,186
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,180
Cr^{2+}/Cr	$Cr^{2+} + 2e = Cr$	-0,913
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,403
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,126
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,036
H^+/H_2	$H^+ + e = {}^1/_2\, H_2$	+0,000
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,337
O_2/OH^-	${}^1/_2 O_2 + H_2O + 2e = 2\, OH^-$	+0,401
Cu^+/Cu	$Cu^+ + e = Cu$	+0,521
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e = Ag$	+0,799
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0,854
Pd^{2+}/Pd	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+0,987
Br_2/Br^-	${}^1/_2\, Br_2 + e = Br^-$	+1,065
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+1,200
Cl_2/Cl^-	${}^1/_2\, Cl_2 + e = Cl^-$	+1,359
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,498
Au^+/Au	$Au^+ + e = Au$	+1,691
H_2/H^-	${}^1/_2\, H_2 + e = H^-$	+2,200
F_2/F^-	${}^1/_2\, F_2 + e = F^-$	+2,866

7. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (T=298 K)

Электрод	Электродная реакция	$E°$, В
Sm^{3+}/Sm^{2+}	$Sm^{3+} + e = Sm^{2+}$	-1,15
In^{3+}/In^{2+}	$In^{3+} + e = In^{2+}$	-0,45
Cr^{3+}/Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	-0,408
Ti^{3+}/Ti^{2+}	$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	-0,368
V^{3+}/V^{2+}	$V^{3+} + e = V^{2+}$	-0,256
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0,15
Cu^{2+}/Cu^{+}	$Cu^{2+} + e = Cu^{+}$	+0,153
$[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e = [Co(NH_3)_6]^{2+}$	+0,16
SO_4^{2-}/H_2S	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e = H_2S(aq) + 4H_2O$	+0,303
$[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e = [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
I_3^-/I^-	$I_3^- + 2e = 3I^-$	+0,536
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0,771
NO_3^-/NO_2^-	$NO_3^- + 2H^+ + 2e = NO_2^- + H_2O$	+0,94
ClO_4^-/ClO_3^-	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + H_2O$	+1,19
Tl^{3+}/Tl^{+}	$Tl^{3+} + 2e = Tl^{+}$	+1,25
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
PbO_2/Pb^{2+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$HClO_2/HClO$	$HClO_2 + 2H^+ + 2e = HClO + H_2O$	+1,64
$PbO_2/PbSO_4$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
H_2O_2/H_2O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+1,776
Co^{3+}/Co^{2+}	$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	+1,81
$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	+2,01

8. Параметры некоторых первичных элементов

Электрохимическая система	Растворитель	Среднее напряжение, В	Удельная энергия		Сохраняемость, годы
			Вт·ч/кг	Вт·ч/м^3	
$Zn\|NH_4Cl\|MnO_2$	Вода	1,3–1,1	45–60	100–130	0,5–2,0
$Zn\|KOH\|MnO_2$	Вода	1,3–1,1	60–90	150–210	1,5–3,0
$Zn\|KOH\|O_2$, C	Вода	1,25–1,1	100–200	300–500	2–3
$Zn\|KOH\|AgO$	Вода	1,6–1,5	110–130	200–300	2–3
$Mg\|NaCl\|CuCl$	Вода	1,3–1,1	30–60	60–100	до 10
$Li\|LiClO_4\|FeS_2$	ПК*–ДМЭ*	1,6–1,5	130–200	260–400	5
$Li\|LiClO_4\|MnO_2$	ПК	3,0–2,8	150–300	300–600	5–10
$Li\|LiAlCl_4\|SOCl_2$	$SOCl_2$	3,5–3	300–600	500–1100	5–10

* ПК – пропиленкарбонат, ДМЭ – диметоксиэтан.

9. Параметры аккумуляторов

Электрохимическая система	Среднее напряжение, В	Удельная энергия		КПД, %	Наработка, циклы
		Вт·ч/кг	Вт·ч/м^3		
$Pb\|H_2SO_4\|PbO_2$	2,0–1,8	10–35	20–75	70–80	300*–1000**
Cd|KOH|NiOOH	1,24–1,2	10–38	40–80	55–65	500–2500
Fe|KOH|NiOOH	1,3–1,2	20–35	40–75	50–55	500–2500
MH_x|KOH|NiOOH	1,26–1,2	40–70	60–120	60–70	до 500
Zn|KOH|NiOOH	1,6–1,5	50–70	100–150	70–75	200–300
$Li_xC\|LiAsF_6$,ЭК+ДЭК***$\|Li_xCoO_2$	2,5–3,0	80–120	160–200	60–70	до 500

* стартерный; ** стационарный; *** этиленкарбонат (ЭК) и диэтилкарбонат (ДЭК).

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

Введение

1. $3{,}7\cdot10^{-8}$ г. **2.** $M(CH_4)$=16,043 г/моль. **3.** $M_{эк}(^1/_2Sn^{4+})$=59,3 г/моль (а); $M_{эк}(Sn^{4+})$= =118,7 г/моль(б). **4.** $M_{эк}(Fe^{3+})$=55,85 г/моль (а); $M_{эк}(^1/_3Fe^{3+})$=18,62 г/моль (б).

Глава 1

1.1. $\lambda=6{,}6\cdot10^{-34}$ м. **1.2.** Z_M=18, Z_N=32.

Глава 2

2.1. $E_{H\text{-}O}$=463 кДж/моль.

Глава 4

4.1. p_{CO_2} = 40 кПа; p_{H_2} = 60кПа; x_{CO_2} = 40%; x_{H_2} = 60%; w_{CO_2} = 93,6%, w_{H_2} =6,4%. **4.2.** M_{O_2} = 32 г/моль; M_{He} = 4 г/моль . **4.5.** $\Delta P \approx$ 200 раз. **4.6.** 94°С; 72°С и 53°С. **4.11.** 4,8 кДж/моль.

Глава 5

5.4. ΔU=50 кДж/моль. **5.11.** а)ΔH^0_{298} = +90,37 кДж/моль; б) ΔH^0_{298} = = -56,87кДж/моль. **5.12.** 8960 т. **5.13.** ΔH^0_{298}=-843,84 кДж/моль. **5.15.** 705 кДж/моль. **5.16.** 1295,5 кДж/моль; 57,8 МДж/м^3. **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, ΔH=-802,34 кДж/моль. **5.29.** T>426 К. **5.32.** ΔG^0_{298}=-70 кДж/моль. **5.33.** ΔG^0_{298}=-39,6 кДж/моль. **5.34.** $T_р$=456 К. **5.35.** $K_{p,298}=10^5$. **5.36.** а) +0,22 К$^{-1}$; б) -0,32 К$^{-1}$; **5.37.** $T_р$=810 К; $[H_2]=[H_2O]$=2,5 моль/л.

Глава 6

6.2. [CO]=0,04 моль/л; $[CO_2]$=0,02 моль/л. **6.10.** 60 м^2/см^3. **6.11.** θ=0,5. **6.13.** $\lg a=\lg K_ф+n\lg c$.

Глава 7

7.1. Реакция а. **7.2.** K[л^2/(моль^2 · с)].**7.3.** $v=1\cdot10^{-3}$ моль/(л.с). **7.4.** n=2, реакция многостадийная. **7.5.** $t_{1/2}$ =6,93·10^5 с; $\Delta c=2\cdot10^{-3}$ моль/л. **7.6.** $v_{нач}=10^{-12}$ моль/(л·с); $t_{1/2}=10^8$с. **7.7.** $k=10^{-5}$ м/с, $V_S=10^{-2}$ моль/(м^2·с). **7.8.** $\Delta G^•$ =-22,8 кДж/моль. **7.9.** γ=2.

7.10. В $6{,}6\cdot10^4$ раз. **7.11.** 191 кДж/моль. **7.15.** $v = kc^2_{NO_2}$. **7.21.** λ=1164 нм. **7.22.** λ=270 нм. **7.23.** λ=7200 нм. **7.24.** В $132{,}5\cdot10^{11}$ раз. **7.25.** 36,4 кДж/моль. **7.26.** В $7{,}6\cdot10^6$ 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% (масс. доли). **8.10.** $1{,}33\cdot10^{-3}$ моль/л. **8.12.** I=0,04; a_{K^+} =0,0086 моль/л; a_{Cl^-} =0,026 моль/л; $a_{Ca^{2+}}$ =0,0043 моль/л . **8.14.** а) 3,07; б) 1,37; в.) 11,96; г) 10,48. **8.17.** а) 7,94; б) 5,28; в) 9,17. **8.18.** 10^{-19} моль/л. **8.19.** 2 г.

Глава 9

9.3. 360 К. **9.4.** ΔG^0=-89 кДж/моль. **9.5.** ΔG^0=-411,2 кДж/моль. **9.8.** 5,36 кА · ч. **9.9.** $E^0_э$ =1,59 В; 53,6 ч. **9.10.** $E_э$=2,18 В. **9.11.** $E_э$=0,059 В. **9.12.** а) Не изменится; б) увеличится на 0,0295 В. **9.13.** $E^0_э$ =0,43 В. **9.15.** 1,41 В и 0,57 В. **9.16.** $i_{пр}$ =19,3 А/м^2, ΔE =0,028 В, m =366,9 г. **9.17.** 10 кА и 3А; 418 л и 1,25 л. **9.18.** 112 л Cl_2 и 6л O_2 на аноде. **9.19.** 9,8 г H_2SO_4; 0,2 г H_2. **9.20.** 10,72 ч. **9.21** 1,47 ч; 523л и 307л. **9.22.** 0,16 ч. **9.23.** $E^0_э$ =1,86В. **9.24.** $E^0_э$ =1,04 В. **9.25.** $E^0_э$ =2,17 В.

Глава 10

10.1. 1 мкм/ч. **10.2.** 4.10^{-39} Па; 1000 К. **10.3.** В 3,3 и 2,1 раза. **10.10.** 10^5 ч ≈ 11 лет.

Глава 11

11.9. $T_р$=2225 К. **11.14.** 69 кг Cu и 62,8 кг Fe. **11.19.** а) Не может; б) может. **11.24.** ΔG^0_{298} =-472,85 кДж/моль, $E^0_{э,298}$ =2,45 В.

Глава 12

12.3. ΔH^0_{298} =-84,66 кДж/моль. **12.4.** 0,23 л. **12.5.** До T<386 К. **12.9.**4,0; 4,0 и 8,0 ммоль/л. **12.10.** 80 мг/л. **12.11.** 0,75 ммоль. **12.12.** 4 ммоль экв/л. **12.13.** На 169,45 мг/л. **12.19.** 14,6 г HCl и 13,8 г NO_2. **12.24.** 32 кг S, 16 кг O_2 и 64 кг SO_2.

Глава 13

13.7. 19,94 МДж/кг. **13.8.** 11,71 МДж/м^3. **13.9.** ΔH^0_{298}=-128,1 кДж/моль, $K_{298}=1{,}7\cdot10^5$. $T_р$=380К.

Глава 15

15.1. В 112400 раз. **15.3.** $60{,}9\cdot10^6$ кг. **15.6.** 5 ч. **15.7.** На 56 мг/л. **15.8.** На 112 мг/л. **15.9.** На 300,9 мг/л. **15.10.** 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. **16.5.** 0,1 моль/л=0,1моль/л. **16.7.** 0,2 моль/л=0,1 моль и 0,0098 г/мл. **16.8.** $Ж_0$=10 ммоль/л. **16.10.** а) 59,5 мВ; б) 29,7 мВ; в) 19,8 мВ.

Глава 17

17.2. а) Одинаковый; б) не одинаковый. **17.3.** 24 сут. **17.8.** 10 ч, 100 ч и 20 ч.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1998.

Зайцев О.С. Общая химия. — М.: Химия, 1990. 352 с.

Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. — М.: Химия, 1981.

Коровин Н.В., Мингулина Э.М., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. — М.: Высшая школа, 2001.

Общая химия/ Под ред. Е. М. Соколовской. — М.: изд-во МГУ, 1990.

Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. — М.: Высшая школа, 1991.

Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. — СПб.: Химия, 1995.

Угай А.Я. Общая и неограническая химия. — М.: Высшая школа, 2000.

Дополнительная литература

Браун Н.Т., Лемей Г.Ю. Химия в центре наук. — М.: Мир, 1993. Ч. 1, ч. 2.

Васильев В.П. Аналитическая химия. — М.: Высшая школа, 1989. Ч. 1, ч. 2.

Князев В.А., Смаригин С.Н. Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1990.

Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология.— М.: Высшая школа, 1990.

Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Под ред. Ю. А. Ершова. — М.: Высшая школа. 2000.

Рамсден Э.Н. Начало современной химии. — Л.: Химия, 1989.

Фримантл М. Химия в действии. — М.: Мир, 1991. Ч. 1, ч. 2.

Цитович И.К. Курс аналитической химии. М.: Высшая школа, 1994.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбция 158
Авогадро число 12
Адсорбция 155,199
Азот 26, 64, 191, 405
Азотная кислота 409
Аквакомплексы 74
Аккумуляторы 306
Активации энергия 179
Активированный уголь 163
Активность ионов водорода 208, 222, 226
– коэффициент 208, 222
Актиноиды 30
Акцептор 46, 109
Акцепторные примеси 109
Алитирование 330
Алкадиены 427
Алканы
Алкены 426
Алкины 427
Аллотропия 341
Алмаз 101, 398
Альдегиды 434
Альфа-частицы 518
Алюминий 362
Алюмосиликаты 364, 402
Аминокомплекты 75
Амины 437
Аммиак 54, 407
Аморфное состояние 96
Амфотерность 216
Анизотропия 97
Анионирование 241, 396
Анионит 241
Анод 265, 284
Анодирование 298, 331
Анодная обработка 297
Анодный процесс 265
Антидетонаторы 188, 445
Антропогенные выбросы 477
Атом(ы) возбужденный 19, 42
– меченый 522
– многоэлектронные 25
– радиус 33
Атомная гибридизация 51
– масса 13
– орбитали 21, 24
– реактор 527
– спектр 18
– ядро 516
Ацетилен 427
Ацидокомплексы 74

Бензин 443
Бензол 425, 428
Бериллий 358, 360
Бертоллиды 15, 355
Бета-распад 518
Блуждающие токи 334
Бор 27
Бром 416
Бронзы 361, 379
Броуновское движение 93, 246
Бэр 524

Валентность 42, 47
Валентных связей метод 40
Ванадий 372
Вандерваальсовы силы 65
Вероятностный фактор 182
Вещество
– жидкое состояние 93
– количество 12
– коллоидное состояние 243
– кристаллическое состояние 97
Взаимодействие диполь-дипольное 66
– дисперсионное 66
– индукционное 66
– межмолекулярное 66
– ориентационное 66
Винил 426
Вода 388
– ассоциация 390
– диаграмма состояния 155
– жесткость 393
– круговорот 392
– обессоливание химическое 242, 396
– примеси 392
– строение молекул 389
– умягчение 241, 395
Водоподготовка 334
Водород 18, 38, 62
– атомарный 19
– изотопы 385
– получение 387
– спектр 18
Водородная связь 68
– шкала потенциалов 269
Водородный показатель 226
Водородная энергетика 484
Волновая функция 21
Волокна полимерные 466
Вольфрам 371
Воронение 331
Восстановление 253
Вулканизация 462
Высокотемпературные сверхпроводники 111

Газ(ы) водяной 441
– генераторный 441
– коксовый 441
– природный 444
– смешанный 441
– электронный 103
Газификация угля подземная 442
Галогениды 416
Гальванические покрытия 293
Гафний 371
Гели 248
Гелий 27, 43, 63
Германий 404
Гетерогенный (е) катализ 199
– равновесия 150
– реакции 167
– системы 83, 150
Гетеролитический разрыв связи 423
Гидрогенизация 442
Гидролиз 234
Гомогенный (е) катализ 197
– реакции 168
– системы 83
Гомолитический разрыв связи 423
Гомологические ряды 419
Графит 104, 398
Гудрон нефтяной 443

Давление осмотическое 206
– относительное 85
– над растворами 205
– парциальное 84
Дальтониды 15, 355

Двойной электрический слой 263
Дейтерий 385
Деполяризация водородная 319
– кислородная 319
Десорбция 159
Деструктивные методы очистки 494
Деструкция полимеров 462
Дефект массы 516
Дефекты кристаллов 109
Диаграмма плавкости 155, 355
– состав-свойство 155
– состояния 153, 155
Диализ 250
Диеновые углеводороды 427
Диоксины 258, 434
Диполь (я) 39
– длина 39
– индуцированный 66
– мгновенный 66
– электрический момент 39, 55
Дисперсная(ые) фаза 242
– системы 242
Диссоциация комплексных соединений 239
– степень 212, 218
– электролитическая 211
Дистилляционный метод очистки 352
Диффузия 176, 281
– коэффициент 176, 281, 316
Диэлектрики 108, 463
Диэлектрическая проницаемость 463
Доля вещества массовая 86
– – молярная 85
– – объемная 85
Донорно-акцепторный механизм образования связи 46
Донорные примеси 109

Емкость элемента 301
Естественная радиоактивность 518

Жаропрочность 328
Жаростойкость 328
Железо 374
Жидкие кристаллы 95
Жидкое состояние 92

Закон(ы) Авогадро 87
– Вант-Гоффа 207
– действующих масс 144, 170
– Генри 161, 214
– Гесса 123
– Дальтона 15, 84
– идеальных газов 86
– Оствальда 220
– периодический Менделеева 27
– постоянства состава 14
– распределения Нернста – Шилова 210
– Рауля 205
– сохранения массы и энергии 10
– термодинамики первый 118
– термодинамики второй 135
– Фарадея 260
– фотохимии 189
– эквивалентов 15
Заряд аккумулятора 307
– электрона 17
Защита металлов от коррозии 327
Защитные покрытия
– металлические 329
– неметаллические 331
Зиверт 525
Золи 244, 248
Золото 378
Зона валентная 107
– запрещенная 108
– проводимости 107

Зонная теория кристаллов 106

Идентификация химическая 50
Известкование воды 395
Изобара реакции 145
Изомерия 80
– положения 421
– пространственная 80, 421
Изоморфизм вещества 99
Изотерма адсорбции 160, 161
– – Вант-Гоффа 141
Изотопы 518
Ингибиторы коррозии 333
– окисления 462
– полимеризации 452
Индикаторы кислотно-основные 228
Инициирование реакции 187
Инструментальные методы анализа 511
Интеркаляция 310
Интерметаллические соединения 355
Иод 416
Иониты 241
Ионная атмосфера 221
– сила 223
– произведение воды 225
Ионы комплексные 72
– нуклеофильные 423
Ионный обмен 242, 396, 493
Иридий 374
Искусственная радиоактивность 521

Кадмий 380
Калий 359
Кальций 42
Капрон 454, 455
Карбоксидная группа 435
Карбин 100, 398
Карбонилы металлов 74
Карбонильные группы 434
Карбоновые кислоты 436
Катализ 195
Катализатор 195
Катионирование 241, 396, 493
Катионит 241
Катод 265
Катодная защита 332
Катодные процессы 265
Каучук 461
– бутадиеновый 473
– бутадиен-нитрильный 473
– полиуретановый 473
– хлоропреновый 473
Качественный анализ 500
Квант 19
Квантовое число главное 21
– – магнитное 22
– – орбитальное 22
– – спиновое 24
Квантово-механическая модель атома 20
Кварки 517
Керамика 402
Керметы 356
Керосин 443
Кетоны 432
Кинетика химическая 167
Кислород 26, 43, 63, 412
Кислота акриловая 436
– аминокапроновая 455
– бензойная 436
– масляная 435
– муравьиная 435
– серная 415
– терефталевая 436
– уксусная 436
– щавелевая 436
Кислотные дожди 481

Кластеры 93
Клатраты 105, 389
Клей 467
Коагуляция 248
Кобальт 374
Кокс 440
Количество вещества 12
Количественный анализ 505
Коллоидные частицы 244
Комплексные соединения 72
– – внешняя сфера 73
– – внутренняя сфера 73
– – координационное число 73
Комплексообразователи 73
Комплексы анионные 73
– заряд 73
– катионные 73
– константа нестойкости 239
Комплексоны 74, 509
Композиты 356
Компонент 153
Конверсия пароводяная 441, 486
Константа гидролиза 235
– диссоциации 219
– криоскопическая 206
– скорости реакции 169
– равновесия 144, 149, 160
– эбулиоскопическая 206
Концентрация молярная 85
– молярная эквивалентов 535
– предельно допустимая (ПДК) 87, 347, 414, 429
Координационная теория комплексов 72
Коррозионные микроэлементы 320
Коррозия блуждающими токами 335
– газовая 314
– местная 312
– равномерная 312
– с выделением водорода 318
– скорость 314, 322
– с поглощением кислорода 318
– химическая 313
– электрохимическая 318
Коэффициент изотонический 212
Краун-эфиры 434
Крекинг 442
Кремниевые кислоты 401
Кремний 400
– диоксид 400
Кремнийорганические полимеры 473
Криохимия 181
Криптон 29
Кристаллогидраты 389
Кристалл(ы) жидкие 95
– ионные 102
– ковалентные 101
– металлические 102
– молекулярные 101
– переменного состава 111
– смешанные 103
Кристаллические полимеры 459

Лазеры 190
Лаки 467
Лакмус 229
Лакокрасочные покрытия 332
Лантан 30
Лантаноиды 30
Легирование металлов 328, 373
Лед 389
Летучие ингибиторы 334
Лиганды 73
Лимитирующие примеси 502
Литий 359
Люминесценция 514
Люминофоры 381

Магний 360
Мазут 442
Макромолекулы 450
Марганец 372
Масло моторное 446
– трансмиссионное 448
Массовое число 516
Медь 377
Меднение 295
Металлы 107, 341
– высокой чистоты 351
– коррозия 310
– пассивность 324
– платиновые 375
– тугоплавкие 344
– щелочные 356
Метанол 433
Метод валентных связей 40
– меченных атомов 522
– молекулярных орбиталей 57
– осаждения 395
– физико-химического анализа 154
Микроследы 502
Микросостояние 133
Мицелла 244
Молекула(ы) 11
– неполярные 55
– полярные 55
– пространственная конфигурация 53
Молекулярная орбиталь 57
– – разрыхляющая 58
– – связывающая 58
Молекулярность реакции 183
Молекулярные сита 165
Молибден 371
Моль 12
Молярная доля 13, 535
Моляльность 535
Мономеры 450
Муравьиный альдегид 435
Мышьяк 405

Найлон 456
Натрий 356
– катионирование 241, 396, 493
Нафталин 428
Нафтены 429
Независимый компонент 153
Нейтрино 516
Нейтрон 516
Неон 27
Нефть 442
Никелирование 295
Никель 374
Ниобий 371

Обменный механизм 42
Озон 412
Озоновый слой 193
Окислители 254
Окислительно-восстановительные(ое) потенциалы 276
– процессы 251
– титрование 510
Оксиды 413
Окисляемость 393
Октановое число 445
Олигомеры 450
Олово 364
Оптические изомеры 421
Оптические методы анализа 514
Орбитали атомные 21, 24
– гибридизация 51
– молекулярные 57
Органические соединения алифатические 422

– – высокомолекулярные 450
– – ароматические 428
– – галогенопроизводные углеводородов 430
– – гетероциклические 422
– – классификация 422
– – непредельные 422
Осмий 375
Осмос 206
Осмотическое давление 206
Относительная атомная масса 13
– молекулярная масса 13

Палладий 374
Парниковый эффект 91, 482
Пассивность 289, 324
Перегонка нефти 442
Переходные металлы 366
Перенапряжение 279
– водородное 283
Период полураспада 519
– полупревращения 171
Периодическая система элементов 27
Пероксид водорода 413
Пиролиз 440
Плазменное состояние 92
Плазмохимия 181
Пластификатор 468
Пластмассы 467
Пластомеры 461
Платина 374
Платиновые металлы 374
Пленки полимерные 466
Плотность тока 279
Плутоний 532
Поверхностно-активные вещества 161
Поверхностное натяжение 95, 158
Позитрон 518
Полиамиды 472
Полиацетилен 451, 465
Поливинилхлорид (полихлорвинил) 471
Поликонденсация 455
Полимеризация 450
– в газовой фазе454
– в массе 454
– в суспензии 454
– в эмульсии 454
– ионная 453
– радикальная 451
Полимеры кремнийорганические 473
– линейные 458
– стереорегулярные 459
Полиметилметакрилат 451, 471
Полиморфизм 100
Полинга шкала электроотрицательностей 33
Полистирол 451, 469
Политетрафторэтилен 471
Полиуретан 472
Полиэтилен 451, 469
Полоний 412
Полупроводники 108
– органические 465
– собственные 109
– примесные 109
Полупроницаемые мембраны 206
Поляризация диэлектриков 463
– концентрационная 280
– электрохимическая 281
Постоянная Фарадея 261
Правило Ван-Гоффа 177
– Гунда 26
– ионной силы 223
– Клечковского 26
– октета 36
– Пирсона 240
–Ребиндера 164
– фаз 153

– 18 электронов 240
Предел обнаружения 501
Принцип Ле Шателье 146, 150
– минимальной энергии 25
– Паули 26
Природная вода 391
Природный газ 444
Произведение растворимости 233, 492
Промилле 13, 535
Промотор 195
Простое вещество 341
Протектор 332
Протий 385, 517
Протон 516
Протонная теория кислот и оснований 216
Процессы изобарические 117
– изотермические 117
– изохорические 117
– самопроизвольные 132

Работа 117
Равновесие адсорбционное 158
– гетерогенное 149
– смещение 146
– термодинамическое 117
– химическое 142, 174
– углекислотное 395
– фазовое 152
Радикалы свободные 186
Радиоактивные ряды 520
Радиоактивность естественная 519
Радиус(ы) атомов 33
– боровский 19
Разряд аккумуляторов 306
Растворы буферные 230
– гипертонические 207
– давление пара 205
– замерзание 206
– идеальные 204
– изотонические 207
– кипение 205
– коллоидные 243
– концентрация 85
– насыщенные 214
– твердые 157, 353
– электролитов 211
Растворимость 214
Рафинирование металлов 292
Реакции восстановления 253
– в растворах электролитов 231
– второго порядка 172
– гетерогенные 167
– гидролиза 234
– гомогенные 167
– обратимые 173
– одностадийные 183
– окисления 253
– первого порядка 171
– поликонденсации 455
– полимеризации 450
– порядок 170
– скорость 167
– сложные 184
– транспортные 151
– фотохимические 189
– цепные 187
– экзотермические 121
– эндотермические 121
–ядерные 521
Реактопласты 467
Регенеративные методы очистки 491
Рений 371
Решетка кристаллическая 97
Родий 374
Ртуть 380
Рубидий 356

Рутений 374

Сверхпроводимость 84
Свинец 364
Связь водородная 68
– двойная 49
– делокализованная 50
– дельта 49
– длина 36,
– ионная 37
– ковалентная 37
– кратность 50
– металлическая 102
– направленность 38
– насыщаемость 38
– пи 49
– полярная 39
– порядок 59
– сигма 48
– тройная 50
– энергия 36
Селен 414
Семейство элементов 31, 374
Сера 414
Серебро 377
Серная кислота 415
Силикаты 401
Системы бивариантные 154
– гетерогенные 83
– гомогенные 83
– дисперсные 204, 242
– изолированные 135
– инвариантные 154
– моновариантные 154
– химические 83
Скандий 28
Слабые электролиты 212, 218
Следы 502
Скорость гетерогенной реакции 174
– гомогенной реакции 167
– коррозии 315, 322
– реакции истинная 168
– реакции средняя 168
– химической реакции 167
Смазочные материалы 446
Смог 194
Соединения включения 105
– комплексные 71
– переменного состава 111
– слоистые 105
Сольватация 210
Сольваты 210
Сорбция 158
Состояние полимеров высокоэластичное 460
– – вязкотекучее 461
– – стеклообразное 460
Спектральные методы анализа 514
Спектры атомные 18
Спин электрона 24
Спирты 431
Сплав(ы) интерметаллиды 355
– твердые растворы 353
– эвтектические 354
Спонтанное деление 519
Сродство к электрону 32
Сталь(и) 376
– жаропрочные 373
– легированная 373
– углеродистая 376
Стандартное состояние вещества 120
Старение полимеров 462
Стекло 402
Стеклование 461
Стеклопластики 464
Степень гидролиза 235
– диссоциации 212

– ионности 38, 104
– кристалличности 460
– окисления 251
– свободы 153
Стереоизомеры 421
Сточные воды 490
Стронций 524
Структура полимеров 458
Суперионики 112
Сурьма 404
Сухая перегонка топлива 440

Тантал 372
Твердые растворы 156, 353
Теллур 414
Температура 84
– замерзания 206
– кипения 94, 205
– кристаллизации 206
– стеклования 460
Теория Баландина 199
– Бора 19
– Бутлерова 421
– зонная 106
– квантово-механическая 20
– кислот и оснований 215
– молекулярно-кинетическая 87, 93
– поля лигандов 78
Тепловой эффект адсорбции 159
– – растворения 213
– – химической реакции 120
– – фазовых превращений 130
Теплота сгорания 128, 439
Термодинамическая (ие) вероятность состояния 133
– параметры 116
– функции 117
Термохимия 121
Термохимические законы 123
– расчеты 123
– уравнения 121
Термоядерный синтез 529
Тетраэтилсвинец 445
Титан 374
Титр 508, 535
Титриметрический метод анализа 508
Титрование 508
Топливные элементы 303
– – высокотемпературные 305
– – кислородно-водородные 304
– – низкотемпературные 305
Топливо газовое 444
– жидкое 441
– твердое 440
Торий 530
Торф 440
Транс-изомеры 80, 421
Тритий 517

Углерод (а) 398
– диоксид 399
– оксид 399
Уголь бурый 440
– каменный 440
Ультромикрометод 501
Ультромикроследы 502
Уравнение Аррениуса 178
– Ван-дер-Ваальса 89
– Вант-Гоффа 141
– Генри 161
– Де Бройля 20
– Ленгмюра 160
– Менделеева–Клапейрона 86
– Нернста 271
– кинетическое 169
– Планка 19

– Тафеля 282
– Фрейдлиха 161, 165
– Эйнштейна 10
Уран 527, 531

Фаза 83
Фазовое превращение 130
Фарфор 403
Фенолы 431
Фенолфталеин 229
Ферменты 198
Физико-химический анализ 154
Формальдегид 435
Фосфор 404, 410
Фотоколориметры 515
Фотометрия 514
Фотохимия 189
Фотохимическое разложение воды 485
Фреоны 430
Фтор 416
Фтороводородная кислота 69, 371, 417
Фторопласт 472
Фуллерены 100, 399
Функциональные группы 430
Функции характеристические 117

Халькогены 411
Хелаты 73
Хемосорбция 159
Химическая (ие) идентификация 500
– кинетика 167
– коррозия 314
– связь 35
– источники тока 300
– методы анализа 505
– методы очистки 352
– способы покрытия 258
Химический элемент 11
Хладоны 430
Хлор 416
Хром 371
Хроматография 165, 209
Хроматографический метод анализа 513
– очистки 166
Хромирование 296

Царская водка 372
Цезий 359
Цемент 403
Цеолиты 164
Циклоалканы 429
Цинк 380
Цинкование 296
Цирконий 371
Цис-изомеры 80, 421

Ширина зоны 107

Щелочность воды 393

Эвтектика 156
Эквивалент 15
Экологические проблемы 475
Экстракция 209, 494
Эластомеры 461, 472
Электрод(ы) водородный 273
– водородный стандартный 268
– газовый 272
– кислородный 274
– металлический 271
– окислительно-восстановительный 276
Электродвижущая сила 266
– измерение 268
– стандартная 267
Электродиализ 396
Электролиз 284

– водных растворов 286
– расплавов 285
Электролитическая диссоциация воды 224
Электролиты сильные 212, 220
– слабые 212, 218
– твердые 111, 305
Электромобиль 489
Электрон (а) волновая функция 21
– нелокализованный 103
- энергетические подуровни 22
– уровни 21
Электронная теория кислот и оснований 217
Электронные облака 21
– оболочки 22
– перекрывание 38
Электроосмос 247
Электроотрицательность 32
Электрофорез 247
Электрохимическая(ие) защита 332
– методы анализа 511
– методы очистки 494
– обработка металлов 297
– энергетика 486
– энергоустановки 306, 487
Элементы гальванические 263, 300
– марганцево-цинковые 301
– первичные 300
– с неводными растворами 303
– топливные 303, 486
Эмалирование 331
Эмульсии 243
Энергия 10
– активации 179
– внутренняя 117
– Гиббса 136
– ионизации 31
– кристаллической решетки 98, 127
– связи 36, 126
Энтальпия 119
– образования химических соединений 122
– реакции 120
Энтальпийный фактор реакции 135
Энтропия 132
Энтропийный фактор реакции 135
Этанол 433
Этиленгликоль 432, 449
Этилендиаминотетрауксусная кислота 73, 509
Эфиры 431, 438
Эффект Ребиндера 165
– сопряжения 427
– Тиндаля 245
Эффективный заряд атома 39

Ядерная (ое) химия 516
– деление 526
– топливо 527
Ячейка элементарная 98

Коровин, Н.В.

К 68 Общая химия: Учеб. для технических направ. и спец. вузов/Н.В. Коровин. — 3-е изд., испр. — М.: Высш. шк., 2002.— 558 с.: ил.

ISBN 5-06-003939-0

В учебнике (2-е — 2000 г.) изложены современные представления о строении атомов и химической связи и рассмотрены энергетика и кинетика химических реакций, комплексные соединения, химия твердого тела и растворов, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, коррозия и защита металлов.

В разделе по выбору освещается химия металлов и неметаллов, органических соединений и полимерных материалов, химия и окружающая среда, элементы ядерной химии, а также химическая идентификация вещества.

Имеются вопросы для самопроверки и контрольные задачи.

Для студентов технических направлений и специальностей вузов.

УДК 54
ББК 24.1

Учебное издание

Коровин Николай Васильевич

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Редактор *Т.С. Костян*
Художник *В.Т. Васильев*
Художественный редактор *Ю.Э. Иванова*
Технический редактор *Л.А. Овчинникова*
Компьютерная верстка *Т.В. Рысева*

Лицензия ИД № 06236 от 09.11.2001

Изд. № ХЕ-267. Подп. в печать 10.12.2001. Формат 60x88$^{1}/_{16}$. Бум. газетн. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Объем: 34,30 усл. печ. л.+ 0,25 усл. печ. л. форз., 34,55 усл. кр.-отт., 32,20 уч.-изд. л. + 0,32 уч.-изд. л. форз. Тираж 10000 экз. Заказ 32

ФГУП «Издательство «Высшая школа», 127994, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14

Тел. (095) 200-04-56
E-mail: info@v-shkola.ru http://www.v-shkola.ru

Отдел продаж: (095) 200-07-69, 200-59-39, факс (095) 200-03-01
E-mail: sales@v-shkola.ru

Отдел «книга-почтой»: (095) 200-33-36. E-mail: bookpost@v-shkola.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов во ФГУП ИПК «Ульяновский Дом печати». 432980, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14

ISBN 5-06-003939-0

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

(вариант

Периоды	Группы														
	IA	IIA	IIIB	Семейства											
1	1 H $1s^1$														
2	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$													
3	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$													
4	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1 4s^2$												
5	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1 5s^2$												
6	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La $5d^1 6s^2$	58 Ce $4f^2 6s^2$	59 Pr $4f^3 6s^2$	60 Nd $4f^4 6s^2$	61 Pm $4f^5 6s^2$	62 Sm $4f^6 6s^2$	63 Eu $4f^7 6s^2$	64 Gd $4f^7 5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^9 6s^2$	66 Dy $4f^{10} 6s^2$	67 Ho $4f^{11} 6s^2$	68 Er $4f^{12} 6s^2$	69 Tm $4f^{13} 6s^2$
7	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac $6d^1 7s^2$	90 Th $6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $5f^4 6d^1 7s^2$	94 Pu $5f^6 7s^2$	95 Am $5f^7 7s^2$	96 Cm $5f^7 6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^8 6d^1 7s^2$	98 Cf $5f^{10} 7s^2$	99 Es $5f^{11} 7s^2$	100 Fm $5f^{12} 7s^2$	101 Md $5f^{13} 7s^2$
	s^1	s^2	d^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	$f^7 d^1$	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}
	s		d								f				

ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

длинной формы)