

ОБЩАЯ ХИМИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ПЕРИ- ОДЫ	РЯДЫ	Г Р У П П Ы					
		I	II	III	IV	V	
1	I	(H)					
2	II	Li 3 6,94 ₁ 2s ¹ ЛИТИЙ	Be 4 9,01218 2s ² БЕРИЛЛИЙ	5	B 6 10,81 2s ² 2p ¹ БОР	C 7 12,011 2s ² 2p ² УГЛЕРОД	N 7 14,0067 2s ² 2p ³ АЗОТ
3	III	Na 11 22,98977 3s ¹ НАТРИЙ	Mg 12 24,305 3s ² МАГНИЙ	13	Al 13 26,98154 3s ² 3p ¹ АЛЮМИНИЙ	Si 14 28,0855 3s ² 3p ² КРЕМНИЙ	P 15 30,97376 3s ² 3p ³ ФОСФОР
4	IV	K 19 39,0983 4s ¹ КАЛИЙ	Ca 20 40,08 4s ² КАЛЬЦИЙ	Sc 21 44,9559 3d 4s ² СКАНДИЙ	Ti 22 47,90 3d ² 4s ² ТИТАН	V 23 50,9415 3d ³ 4s ² ВАНАДИЙ	
	V	Cu 29 63,546 3d ¹⁰ 4s ¹ МЕДЬ	Zn 30 65,38 4s ² ЦИНК	Ga 31 69,72 4s ² 4p ¹ ГАЛЛИЙ	Ge 32 72,59 4s ² 4p ² ГЕРМАНИЙ	As 33 74,9216 4s ² 4p ³ МЫШЬЯК	
5	VI	Rb 37 85,4678 5s ¹ РУБИДИЙ	Sr 38 87,62 5s ² СТРОНЦИЙ	Y 39 88,9059 4d ⁵ 5s ² ИТТРИЙ	Zr 40 91,22 4d ² 5s ² ЦИРКОНИЙ	Nb 41 92,9064 4d ⁴ 5s ¹ НИОБИЙ	
	VII	Ag 47 107,868 5s ¹ СЕРЕБРО	Cd 48 112,41 5s ² КАДМИЙ	In 49 114,82 5s ² 5p ¹ ИНДИЙ	Sn 50 118,6 5s ² 5p ² ОЛОВО	Sb 51 121,75 5s ² 5p ³ СУРЬМА	
6	VIII	Cs 55 132,9054 6s ¹ ЦЕЗИЙ	Ba 56 137,33 6s ² БАРИЙ	La* 57 138,9055 5d ¹ 6s ² ЛАНТАН	Hf 72 178,49 5d ² 6s ² ГАФНИЙ	Ta 73 180,9479 5d ³ 6s ² ТАНТАЛ	
	IX	Au 79 196,9665 5d ¹⁰ 6s ¹ ЗОЛОТО	Hg 80 200,59 6s ² РТУТЬ	Tl 81 204,37 6s ² 6p ¹ ТАЛЛИЙ	Pb 82 207,2 6s ² 6p ² СВИНЕЦ	Bi 83 208,9804 6s ² 6p ³ ВИСМУТ	
7	X	Fr 87 [223] 7s ФРАНЦИЙ	Ra 88 226,0254 7s ² РАДИЙ	Ac**89 [227] 6d 7s ² АКТИНИЙ	Ku 104 [261] 6d ² 7s ² КУРЧАТОВИЙ	(Ns) 105 [261] 6d ³ 7s ² (НИЛЬСБОРИЙ)	

ЛАНТАНОИДЫ

Ce 58 140,12 4f ¹ 6s ² ЦЕРИЙ	Pr 59 140,9077 4f ¹ 6s ² ПРАЗЕОДИМ	Nd 60 144,24 4f ¹ 6s ² НЕОДИМ	Pm 61 [145] 4f ¹ 6s ² ПРОМЕТИЙ	Sm 62 150,4 4f ¹ 6s ² САМАРИЙ	Eu 63 151,96 4f ¹ 6s ² ЕВРОПИЙ	Gd 64 157,25 4f ¹ 5d ¹ 6s ² ГАДОЛИНИЙ
---	---	--	---	--	---	---

АКТИНОИДЫ

Th 90 232,0381 6d ² 7s ² ТОРИЙ	Pa 91 231,0359 5f 6d 7s ² ПРОТАКТИНИЙ	U 92 238,029 5f ³ 6d 7s ² УРАН	Np 93 237,0482 5f ⁴ 6d 7s ² НЕПТУНИЙ	Pu 94 [244] 5f ⁴ 7s ² ПЛУТОНИЙ	Am 95 [243] 5f 7s ² АМЕРИЦИЙ	Cm 96 [247] 5f 6d 7s ² КЮРИЙ
---	---	---	---	---	--	--

Э Л Е М Е Н Т О В Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

VI		VII		VIII	
		1 H 1s ¹ 1,0079 ВОДОРОД			2 He 1s ² 4,00260 ГЕЛИЙ
8 O 2s ² 2p ⁴ 15,9994 КИСЛОРОД	9 F 2s ² 2p ⁵ 18,998403 ФТОР			10 Ne 2s ² 2p ⁶ 20,179 НЕОН	
16 S 3s ² 3p ⁴ 32,06 СЕРА	17 Cl 3s ² 3p ⁵ 35,453 ХЛОР			18 Ar 3s ² 3p ⁶ 39,948 АРГОН	
Cr 24 51,996 3d ⁵ 4s ¹ ХРОМ	Mn 25 54,9380 3d ⁵ 4s ² МАРГАНЕЦ	Fe 26 55,847 3d ⁶ 4s ² ЖЕЛЕЗО	Co 27 58,9332 3d ⁷ 4s ² НОБАЛЬТ	Ni 28 58,70 3d ⁸ 4s ² НИКЕЛЬ	
34 Se 4s ² 4p ⁴ 78,96 СЕЛЕН	35 Br 4s ² 4p ⁵ 79,904 БРОМ			36 Kr 4s ² 4p ⁶ 83,80 КРИПТОН	
Mo 42 95,94 4d ⁵ 5s ¹ МОЛИБДЕН	Tc 43 98,9062 4d ⁵ 5s ² ТЕХНЕЦИЙ	Ru 44 101,07 4d ⁷ 5s ¹ РУТЕНИЙ	Rh 45 102,9055 4d ⁸ 5s ¹ РОДИЙ	Pd 46 106,4 4d ¹⁰ 5s ⁰ ПАЛЛАДИЙ	
52 Te 5s ² 5p ⁴ 127,60 ТЕЛЛУР	53 I 5s ² 5p ⁵ 126,9045 ИОД			54 Xe 5s ² 5p ⁶ 131,30 КСЕНОН	
W 74 183,85 5d ⁴ 6s ² ВОЛЬФРАМ	Re 75 186,207 5d ⁵ 6s ² РЕНИЙ	Os 76 190,2 5d ⁶ 6s ² ОСМИЙ	Ir 77 192,22 5d ⁷ 6s ² ИРИДИЙ	Pt 78 195,09 5d ⁹ 6s ¹ ПЛАТИНА	
84 Po [209] 6s ² 6p ⁴ ПОЛОНИЙ	85 At [210] 6s ² 6p ⁵ АСТАТ			86 Rn [222] 6s ² 6p ⁶ РАДОН	

Атомная масса
Распределение
электронов по
заstrаивающимся
и последующим
застроенным
подуровням

U 92
238,029
5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
УРАН

Атомный номер
Распределение
электронов
по уровням

Атомные массы приведены по
Международной таблице 1979 г.
Точность последней значащей цифры ±1 или
±3, если она выделена мелким шрифтом.
В квадратных скобках приведены массо-
вые числа наиболее устойчивых изотопов.

Названия и символы элементов, приведенные в круглых скобках, не являются общепринятыми.

Tb 65 158,9254 ТЕРБИЙ	Dy 66 162,50 ДИСПРОЗИЙ	Ho 67 164,9304 ГОЛЬМИЙ	Er 68 167,26 ЭРБИЙ	Tm 69 168,9342 ТУЛИЙ	Yb 70 173,04 ИТТЕРБИЙ	Lu 71 174,967 ЛЮТЕЦИЙ
------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

Bk 97 [247] БЕРКЛИЙ	Cf 98 [251] КАЛИФОРНИЙ	Es 99 [254] ЭЙНШТЕЙНИЙ	Fm 100 [257] ФЕРМИЙ	Md 101 [258] МЕНДЕЛЕВИЙ	(No) 102 [255] (НОБЕЛИЙ)	(Lr) 103 [256] (ЛОУРЕНСИЙ)
----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	---

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Под редакцией
Е. М. СОКОЛОВСКОЙ И Л. С. ГУЗЕЯ

3-е издание, переработанное
и дополненное

Допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебника для студентов нехимических специальностей университетов

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1989

Рецензент:

кафедра общей химии и методики преподавания химии
Белорусского государственного университета
(зав. кафедрой проф. В. Ф. Тикавий)

024 Общая химия: Учебник/Под ред. Е. М. Соколовской и
Л. С. Гузея. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Изд-во Моск.
ун-та, 1989. — 640 с.
ISBN 5—211—00115—X

Учебник написан коллективом авторов кафедры общей химии химического факультета МГУ в соответствии с действующими программами по общей химии для нехимических специальностей университетов (биологов, геологов, географов и почвоведов). В нем рассмотрены основные концепции и законы, определяющие химическую форму движения материи, которые и составляют предмет химической науки и учебного предмета «общая химия»: теория строения вещества, направления и скорости химических процессов-реакций, а также периодический закон, на основе которого изложены основы неорганической химии. В отличие от других книг того же названия, предназначенных для инженерных специальностей вузов, в данном учебнике сделан упор на фундаментальные проблемы современной химии в соответствии с задачами университетского образования. По сравнению с предыдущими изданиями введены главы, посвященные химической эволюции материи, вопросам бионеорганической химии, химической экологии, физико-химическому анализу.

0 1802000000(4309000000)—172 115—88
077(02)—89

ББК 24.1

ISBN 5—211—00115—X

© Издательство Московского
университета, 1989 г.

Третье издание учебника «Общая химия», как и предыдущие два издания, — коллективный труд ведущих преподавателей кафедры общей химии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Предыдущее издание, вышедшее в свет в 1980 г., заслужило широкое признание и успешно использовалось не только в Московском университете, но и в других вузах страны при изучении курса общей и неорганической химии студентами естественных факультетов.

В то же время в процессе пользования учебником выявились некоторые его недостатки, кроме того, поступил ряд замечаний и пожеланий по дальнейшему совершенствованию книги. Все это побудило к работе по значительной переработке и дополнению учебника.

В третьем издании практически заново написано большинство глав, а их количество увеличено до 20. Впервые введены главы, освещающие важные проблемы современной химии: глава 18 — «Бионеорганическая химия» и глава 20 — «Химическая экология». Основные понятия и законы химии, ранее составлявшие содержание главы 1, даны теперь в более детальном изложении в главах 1 («Химическая эволюция материи»), 2 («Основные этапы развития химии») и 3 («Количественные соотношения в химии»). Введение этих глав позволило рассмотреть вопросы атомистики с более общих естественно-научных и философских позиций, определить место химической формы движения материи в ряду других ее форм.

Заново переработана глава 13 («Физико-химический анализ»), она заменила главу 12 предыдущего издания, куда входила также тема «Общие свойства металлов. Сплавы». В новом издании эта тема вошла в главу 7 («Строение вещества»), в которую впервые включены разделы «Жидкое состояние. Стекло» и «Жидкокристаллическое состояние», освещающие важные проблемы современной материаловедения.

В соответствии с большим значением электролитов в химии и технологии им посвящена отдельная глава 14. Значительной переработке подвергся раздел учебника, излагающий химию элементов и их соединений (глава 17), здесь принято единообразие в последовательности изложения химии соединений *s*-, *p*- и *d*-элементов (общая характеристика, строение атомов, степени окисления, получение и свойства соединений). Обзор химии элементов каждой подгруппы включает сводку наиболее типичных соединений и их реакций, а также заключение, подчеркивающее специфику элементов рассматриваемой подгруппы. Химия элементов рассматривается на базе теоретических представлений, данных в предшествующих главах учебника.

В целом учебник отвечает программе курса общей и неорганической химии для студентов нехимических специальностей университетов. В нем сохранена традиционная последовательность изложения материала (от общетеоретических вопросов строения вещества, химической связи, элементов химической термодинамики, химической кинетики и равновесия, теории растворов и электрохимических процессов — к химии элементов), которая позволила авторам активно использовать принципы структурного подхода, подчеркивая внутри- и межпредметные связи. Все это призвано привить учащимся навыки творческого мышления, повысить эффективность усвоения учебного материала в процессе самостоятельной работы студентов.

Главы 1—4, 6—12 и 19 написаны Л. С. Гузеем, главы 5, 13, 16 и 18 — Е. М. Соколовской, главы 14 и 20 — Г. А. Богдановским, глава 17 — В. А. Трошкиной, глава 15 — Т. М. Гришиной.

Профессор Л. М. Витинг

ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ МАТЕРИИ

Современное понимание Вселенной существенно отличается от взглядов ученых не очень далекого прошлого прежде всего представлением о ее *нестатичности*, о том, что в целом она является нестационарной расширяющейся системой, а следовательно, предполагается «начало» Вселенной во времени, а также существенное *качественное изменение* со временем, в том числе ее состава и строения.

Это значит, что Вселенная эволюционирует, развивается. Для нас важен этап ее *химической эволюции*: возникновение и развитие *химической формы движения материи*; возникновение ее из физической и развитие до биологических форм.

Прежде чем приступить к этой проблеме, необходимо определить, что именно мы понимаем под химической формой движения, иными словами, выделить ее из других форм движения материи.

§ 1. ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМА ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИИ

«Материя есть философская категория для обозначения объективной реальности, которая ... отображается нашими ощущениями, существуя независимо от них». Это ленинское определение, данное им в 1909 г. в его основном труде по философии «Материализм и эмпириокритицизм»¹, имевшем принципиальное значение для развития современного естествознания, направлено в первую очередь против идеализма как философского учения. Оно выбило почву из под ног философов-идеалистов, пытавшихся отрицать материальность и объективность существования мира и закономерностей происходящих в нем событий на основе физических открытий новых *форм* существования материи.

С естественно-научной точки зрения материя — это основа всех существующих в мире свойств, связей и форм движения.

Современная наука подразделяет все материальные объекты на вещества и поля, причем вещественным, в широком смысле слова, считается любой объект, имеющий ненулевую массу покоя. Такими объектами являются элементарные частицы, атомы, химические вещества (т. е. объекты, состоящие из различных

¹ Ленин В. И. Полн. собр. соч. Т. 18. С. 131.

комбинаций атомов, в том числе молекулярного типа), геологические системы, планеты, звезды, галактики.

Неотъемлемый атрибут материи — *движение*. Движение — это всякое *взаимодействие* материальных объектов. Формы движения материи разнообразны, и число их так же, как и число форм существования материи, в принципе бесконечно.

На современном этапе развития науки, на современном уровне наших знаний мы выделяем четыре *основные* формы движения материи: физическую, химическую, биологическую и социальную. Эти формы движения являются предметом фундаментальных наук: физики, химии, биологии и социологии. Другие формы движения (например, геологическая, механическая, психическая и т. д.) являются предметом специальных наук.

У нас нет критерия для построения иерархии форм движения материи, основанной на их различной *сложности*; нельзя сказать, какая форма сложнее и потому выше, тем более что само понятие «сложность» трудноопределимо. Иерархию основных форм движения можно построить, рассматривая *простейшие носители* каждой из форм. Здесь также нельзя говорить об относительной сложности этих носителей. Мы будем строить иерархию по принципу: *простейший* носитель каждой следующей формы движения включает в себя простейшие носители всех предыдущих; эту следующую форму назовем более высокой. Тем самым каждая более высокая форма движения включает в себя все предыдущие, хотя, конечно, к ним не сводится, а представляет качественно новое явление.

Изучая одну из форм движения материи, являющуюся предметом определенной науки, нельзя обойтись без знания более низких по отношению к ней форм. Тем самым определяется круг *фундаментальных наук*, овладение которыми необходимо для каждой конкретной специальности.

Таким образом, рассматривая химическую форму движения материи, являющуюся более высокой по сравнению с физической, мы должны начать с последней.

Взаимодействие *элементарных частиц* между собой и взаимодействие любых материальных объектов, осуществляемое посредством полей (электромагнитного, гравитационного и др.) можно назвать *физической* формой движения материи. Эта форма начинает проявляться на самых ранних этапах развития материи, она присуща всем без исключения материальным объектам и потому лежит в основе всех других форм движения. Простейшим ее носителем служат элементарные частицы, в том числе протоны, нейтроны, электроны.

Простейшим носителем *химической* формы движения является атом (в том числе ионизированный).

Атом представляет собой систему, состоящую из ядра и движущихся возле него (в его поле) электронов. В результате *химического* взаимодействия атомов образуется молекула (радикал, ион), представляющая собой систему, состоящую из не-

скольких ядер, в общем поле которых движутся электроны. При химическом взаимодействии молекул одна конфигурация ядер и электронов разрушается, исчезает и образуется новая. Акт химического взаимодействия состоит в образовании *новых* электронных орбиталей, так называемых молекулярных орбиталей, в результате образования новой конфигурации ядер. При этом необходимо учитывать, что в химических реакциях участвуют не отдельные частицы, а их большие коллективы — *вещества*. (Вспомним, что при исследовании химических свойств ультрамикрочастиц веществ, как это бывает при радиохимических исследованиях, в реакционную смесь прибавляются так называемые носители — вещества той же химической природы, но отличающиеся изотопным составом.)

Таким образом, химия — наука о химической форме движения материи — одна из фундаментальных наук. Ее можно определить как науку о превращениях веществ, сопровождающихся перераспределением химических связей между атомами, как входящими в состав химических частиц (молекул, ионов, радикалов и т. п.), так и свободными.

Данное определение химических превращений, т. е. химических реакций как превращений, связанных с образованием и (или) разрывом химических связей, как всякое определение реального явления бесконечно сложного мира, несовершенно, неполно. Например, при разбиении атомного или ионного кристалла на более мелкие изменение (разрыв) химических связей происходит, однако это явление химическим обычно не считается. То же относится к деформации металлического кристалла, возгонке атомного кристалла и т. д. Чтобы все-таки выделить предмет химического исследования, необходимо указать, что химическое изменение сопровождается появлением *новых химических индивидов*².

Химическим индивидом следует назвать наименьшее количество вещества, повторением которого в различном порядке можно воспроизвести данное вещество. Химическими индивидами являются атомы в атомной решетке простого вещества (С в решетке графита) или группы атомов в составе сложного (SiC в решетке карбида кремния), молекулы в веществе молекулярного строения (H₂O в воде), ионные пары или более сложные ионные комплексы в ионном веществе (NaCl в поваренной соли, Na₂CO₃·10H₂O в кристаллической соде) и т. д. При таком определении изменение агрегатного состояния, полиморфный переход, механическое разрушение, образование некоторых растворов (например, газовых) не попадут в химические явления.

Главное диалектическое противоречие, разрешаемое в химических процессах, — противоположность реакций соединения и раз-

² Обычно говорят «химических веществ». Но так как, скажем, алмаз и графит — разные вещества, то их взаимное превращение следовало бы тогда тоже называть химической реакцией.

ложения. Химическая форма движения материи лежит в основе двух форм, определяющих развитие неживой (геология) и живой (биология) природы.

Геологическая форма отличается от химической участием во взаимодействии не веществ, а вещественных систем — минералов (твердых, жидких), которые можно назвать простейшими носителями этой формы движения. Специфичность взаимодействия — макромасштабы. Увеличение количества (массы) реагирующих участников процесса приводит к новым, отсутствующим в химии, закономерностям. Примером может служить несмешиваемость вод Гольфстрима с окружающими их водами северных морей.

Простейший носитель биологической формы движения, по-видимому, клетка (или самовоспроизводящаяся молекула?). В отличие от химических реакций, протекающих в неживых системах, основанных на статистических столкновениях беспорядочно распределенных в пространстве молекул, в клетке реагируют молекулы, пространственно закрепленные на матрице.

Таким образом мы выделили химическую форму движения материи из других форм.

§ 2. ВОЗНИКНОВЕНИЕ АТОМОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Химическая форма движения появилась и химическая эволюция началась с появлением простейшего носителя этой формы — атома. Когда и как это произошло?

Таблица 1.1

Элементный состав звездного
и солнечного вещества (мас.%)

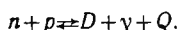
Элемент	Звездное вещество	Солнечное вещество
H	81,76	87,0
He	18,17	12,9
N, C, Mg	0,033	0,033
O	0,03	0,025
Si, S, Fe	0,01	0,004
Другие элементы	0,001	0,04

Анализ распространенности химических элементов в нашей Галактике показывает (табл. 1.1), что приблизительно 92% атомов приходится на долю водорода, 8% — на долю гелия и только 0,1% составляют атомы более тяжелых элементов, чем гелий. Подобная несоразмерность между водородом и другими элементами может служить еще одним доказательством

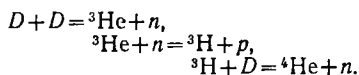
эволюции Вселенной. По-видимому, существующие сейчас химические элементы не всегда были в ее составе, а возникли в процессе эволюции от сверхплотного и сверхгорячего состояния до современного мира звезд и галактик — в полном соответствии с космологией Большого взрыва, с которого началось развитие нашей Вселенной. Причем, очевидно, первым образовался простейший атом (вернее, его ядро) — водород.

В соответствии с теорией Большого взрыва, с которой согласны большинство ученых и которая подтверждается большинством астрофизических наблюдений, наша Вселенная возникла 15—20 млрд лет назад. Современная теория ничего не может сказать о состоянии материи в момент времени 0 и о причинах, вызвавших взрыв. Во всяком случае, через очень короткое время ($\ll 10^{-40}$ с) после его начала Вселенная имела плотность около 10^{93} г/см³ (в настоящее время — около 10^{-29} г/см³), радиус $\sim 10^{-10}$ см, или 0,01 А (радиус сферы, заключающий наблюдаемые ныне астрономические объекты, равен примерно 10^{23} км) и температуру $\sim 10^{32}$ К.

Не касаясь самых ранних этапов усложнения материи, отметим, что приблизительно через 1 с после Большого взрыва плотность материи понизилась до 1 т/см³, температура — до 100 млрд градусов, а диаметр вырос до 1500 млрд км; вещество находилось в состоянии полностью ионизированной плазмы, состоящей из нуклонов (протонов и нейтронов) и электронов. Еще через 10 с, когда температура понизилась до 10 млрд градусов, появилась возможность для протекания ядерной реакции образования дейтронов — ядер дейтерия:



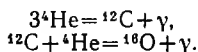
Однако при этой температуре равновесие данной реакции оказывается сильно смещенным влево. Оно сдвигается вправо при температуре 10^9 К (через 100 с от начала Взрыва); однако дейтроны не могут накапливаться, так как превращаются в этих условиях в ядра гелия, в частности, по такой схеме:



Эта схема удовлетворительно объясняет количество гелия в нашей Вселенной.

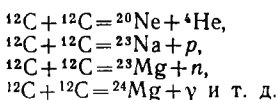
На этой, дозвездной, стадии развития материи ядра других химических элементов не образуются, так как плотность и температура расширяющейся Вселенной быстро падают (процесс образования ${}^4\text{He}$, начавшись приблизительно через 2 мин, прекращается к концу четвертой минуты). При дальнейшем остывании Вселенной через ~ 1 млн лет, когда температура достигает 3500 К, происходит рекомбинация ядер гелия и оставшихся ядер водорода с электронами — образуются атомы гелия и водорода — исходный материал для межзвездного газа и звездных систем.

Дальнейший синтез химических элементов продолжается в недрах звезд. Этапы этого синтеза сменяют друг друга при повышении температуры. В процессе конденсации в протозвезду межзвездного газа, состоящего из водорода и гелия, в результате гравитационного сжатия температура повышается, и снова становится возможной реакция образования гелия из водорода. (На нашем Солнце, по-видимому, в настоящее время это главный энергопроизводящий процесс, хотя, как будет сказано ниже, оно прошло и другие этапы звездной эволюции). Этот этап характеризуется температурами, не превышающими 20 млн градусов. После ядер ${}^4\text{He}$ наиболее устойчивыми являются ядра ${}^{12}\text{C}$ и ${}^{16}\text{O}$. Термоядерная эпоха образования таких ядер ($T \sim 10^8$ К) наступает после того, как истощится, «выгорит», водород в процессах первого этапа. В эту эпоху в плотных выгоревших ядрах звезд-гигантов возможно непосредственное образование углерода и кислорода (конечно, не атомов, а ядер) по реакциям:



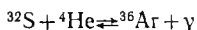
Дальнейшее слияние ядер гелия приводит к образованию ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{24}\text{Mg}$ и т. п., т. е. синтезируются атомные ядра с массовым числом $A = 4n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Более поздняя ядерная эпоха, когда обеспечивается температура до 1 млрд градусов, характеризуется «горением» углерода:



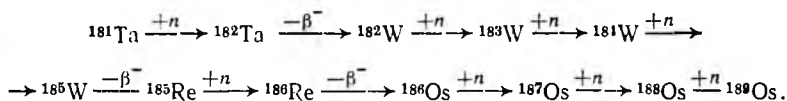
При этом образуются ядра вплоть до ${}^{27}\text{Al}$ и ${}^{29}\text{Si}$.

Выше $3 \cdot 10^9$ К в реакцию вступают более тяжелые ядра, начиная с кремния:



и т. д. В условиях складывающегося при этом *термодинамического равновесия* синтезируются элементы вплоть до железа и атомы близких ему элементов, которые имеют максимальную среди всех ядер энергию связи в расчете на один нуклон, т. е. являются самыми стабильными ядрами; при этом достигается минимум энергии всей системы и более тяжелые ядра не синтезируются. Поэтому для получения элементов с большими атомными номерами должен существовать другой механизм.

Он состоит в последовательном захвате ядрами нейтронов и последующем β -распаде. В качестве примера — схема образования изотопов осмия из ^{181}Ta :



В подобных процессах самым тяжелым может получиться нуклид ^{209}Bi . Если он захватит нейтрон, то образовавшийся ^{210}Bi излучит не β^- , а α -частицу и превратится в атом элемента с меньшим атомным номером — в ^{206}Pb . И все более тяжелые ядра α -радиоактивны; вот почему процесс последовательного постепенного увеличения массы (и в результате β^- -распада) заряда ядер имеет предел.

Более тяжелые, чем ^{209}Bi , ядра синтезируются во время взрывов звезд в качестве «Новых» и «Сверхновых» в условиях колоссальной плотности нейтронных потоков, когда возможен захват нейтронов ядрами не по одному, а группами. До сих пор нет единой теоретической оценки пороговой максимальной атомной массы, которая может при этом образоваться. Возможно, она лежит в области «магических» чисел заряда ядра 114 и массового числа 284. По-видимому, на этот вопрос может быть получен ответ в результате дальнейших успехов искусственного синтеза тяжелых элементов. Пока самым тяжелым синтезированным атомом является атом элемента № 108 с массовым числом 265 (СССР, ФРГ, 1984).

Обращаясь к Солнечной системе, можно с большой вероятностью предположить, что в ней сменилось несколько этапов синтеза элементов. Химический состав Солнца в сравнении со средним химическим составом звездного вещества (см. табл. 1.1) позволяет заключить, что все вышеописанные процессы синтеза ядер имели место в Солнечной системе.

Можно предположить, что первоначальная масса образовавшейся в нашем участке Галактики звезды превышала критическую (равную 1,44 массы Солнца), она оказалась неустойчивой. Под действием гравитационного притяжения протозвезда сжималась, ее температура повышалась, обеспечивая первые этапы ядерного синтеза. Выделяющаяся при этом энергия оказалась слишком велика, и поэтому через некоторое время происходил взрыв в виде Сверхновой, во время которого образовывались ядра самых тяжелых элементов; масса звезды уменьшалась за счет выброса вещества. Весь этот процесс мог повторяться неоднократно до тех пор, пока масса центральной массивной звезды не опустилась ниже критического предела. Такая система должна иметь время жизни порядка 5 млрд лет, что соответствует возрасту Солнца и обеспечивает интервал времени, достаточный для химической, геологической и биологической эволюции, достигших современного уровня.

Данные о распространенности химических элементов и их изотопном составе в изученных космических объектах (Солнце, метеориты, лунные породы) и материале Земли свидетельствуют о генетическом единстве всего вещества Солнечной системы. Наи-

более точные данные получены об отношении количеств изотопов $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, которое одинаково на Солнце, метеоритах, Земле и отличается от такового в других звездных системах.

§ 3. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Можно предположить, что планеты Солнечной системы образовались из солнечной материи, выброшенной, когда Солнце стало сверхновой звездой. Охлаждение образовавшейся вокруг Солнца дискообразной газовой туманности создало возможность для соединения атомов в молекулы, т. е. началась химическая эволюция. Молекулы не могли образоваться при звездных температурах, когда большинство атомов существует в виде многозарядных ионов (например, в Солнечной короне при 10^6 К атомы железа являются ионами Fe^{13+} , а рения даже Re^{47+}). Двухатомные молекулы обнаружены в спектрах наиболее холодных звезд с температурой поверхности 2000—3000 К; это AlO , MgO , TiO , ZrO , CO , SiO и некоторые другие с наиболее прочной химической связью.

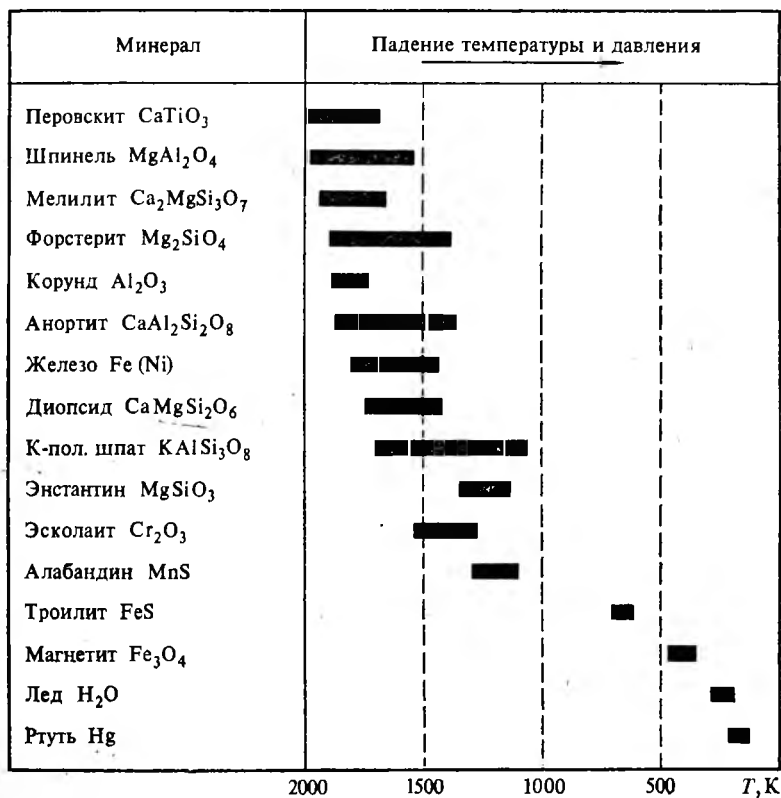
В межзвездном пространстве установлено присутствие большого числа молекул, в том числе достаточно сложных:

Метилидн-радикал	CH	Муравьиная кислота	HCOOH
Циан-радикал	CN	Сероводород	H_2S
Гидроксил-ион	OH^-	Оксид серы (II)	SO
Аммиак	NH_3	Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Вода	H_2O	Диметилвый эфир	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$
Метилацетилен	CH_3CCH	Оксид серы (IV)	SO_2
Изоциановая кислота	HNCO	Сульфид кремния (II)	SiS
Тиоформальдегид	H_2CS	Цианоацетилен	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CN}$
Оксид кремния (II)	SiO	Формамид	HC(O)NH_2
Уксусный альдегид	CH_3CHO	Сульфид углерода	CS
Формальдегид	HCHO	Ацетонитрил	CH_3CN
Водород	H_2	Этинил-радикал	$\text{HC}\equiv\text{C}$
Оксид углерода (II)	CO	Метиламин	CH_3NH_2
Циановодород	HCN	Акрилонитрил	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$
Метанол	CH_3OH	Метилформиат	HCOOCH_3

Состав этих молекул, очевидно, соответствует составу первых молекул, образовавшихся в результате охлаждения звездного вещества. Найдены и другие молекулы, но в значительно меньшем количестве. Масса молекул в межзвездных водородных облаках составляет менее 1% от массы атомарного водорода.

Когда температура протопланетной туманности понизилась до 1000—1800 К, начали конденсироваться, т. е. становиться жидкими и твердыми, самые тугоплавкие вещества, в частности образовались капельки железа (именно железа, а не других, хотя и более тугоплавких, но значительно менее распространенных металлов) и впоследствии силикатов. Затем при температурах 400—1000 К конденсировались другие, менее распространенные металлы и их соединения с серой и кислородом (рис. 1.1). Застывшие капли силикатного материала в виде маленьких сферических тел — хондр — образовали, по-видимому, при последующем сгущении множество астероидов — родоначальных тел хондритовых метеоритов. При этом можно предположить, что в результате дифференциации первичного газа под действием солнечного ветра и градиента температур атомы наиболее легких элементов были отброшены на периферию Солнечной системы,

и потому расположенные ближе к Солнцу планеты земного типа возникли путем сгущения наиболее высокотемпературной фракции с повышенным содержанием металлического железа. Содержание же летучих компонентов, которые, по-видимому, попали в планетное вещество главным образом в результате адсорбции на пылевых частицах или химических реакций с ними, оказалось очень малым. Вот почему масса гидросферы Земли составляет лишь 0,024, а атмосферы 0,00009% от общей массы Земли.



1.1. Температурные интервалы конденсации химических соединений при остывании солнечного газа. (По кн.: Войткевич Г. В. Происхождение и химическая эволюция Земли. М.: Наука, 1983. С. 85)

В настоящее время отсутствует общая теория образования земного вещества. В то же время экспериментально установленное совпадение возраста метеоритов с оценками возраста Земли и Луны (4,5—4,6 млрд. лет) говорит о том, что рождение Земли как дифференцированной планеты, а также других планет и тел Солнечной системы было событием одновременным, точнее происходило в относительно узком временном интервале.

С формированием Земли как планеты на химическую эволюцию — необратимые изменения, приводящие к появлению новых веществ, — стала оказывать действие геологическая эволюция Земли. Это влияние выражалось и выражается в настоящее

время в изменении концентрационного распределения химических элементов в теле Земли и по ее геологическим оболочкам: в атмосфере, гидросфере, коре, мантии, ядре... и создании условий (температура, давление) для образования новых веществ. При этом, конечно, имело место и обратное воздействие. Образование новых веществ или появление возможностей для новых химических процессов приводили к геологическим изменениям — формированию новых геологических образований, например осадочных пород, так что геологическая и химическая эволюции протекают в значительной степени совместно, взаимно влияя друг на друга.

В таблицах 1.2—1.5 приведены современные данные о химическом составе Земли и о содержании веществ в некоторых ее оболочках.

Таблица 1.2

Химический состав Земли, мас. % (по Войткевичу, 1983)

Химический элемент	Данные различных исследователей		
	В. Рама-Мурти и Г. Холл, 1970	Р. Ганапаси и Э. Андерс, 1974	Дж. Смит, 1974
O	30,25	28,5	31,3
Fe	29,76	35,87	31,7
Mg	15,69	13,21	13,7
Si	14,72	14,34	15,1
S	4,17	1,81	2,91
Ni	1,65	2,04	1,72
Ca	1,64	1,93	2,28
Al	1,32	1,77	1,83
Na	0,30	—	—

Таблица 1.3

Состав земной коры, мас. % (по Войткевичу, 1983)

Компонент	Континентальная кора	Океаническая кора	Земная кора в целом
SiO ₂	56,23	48,17	55,24
Al ₂ O ₃	14,46	14,90	14,55
CaO	6,98	12,19	8,12
FeO	5,841	7,37	5,86
MgO	4,77	7,42	5,37
Na ₂ O	2,40	2,58	2,44
Fe ₂ O ₃	2,36	2,64	2,42
K ₂ O	1,98	0,33	1,61
H ₂ O	1,57	1,05	1,46
CO ₂	1,48	1,37	1,44
TiO ₂	0,71	1,40	0,86
P ₂ O ₅	0,16	0,22	0,17
MnO	0,13	0,24	0,15
Остальные	1,36	1,36	0,31

Из табл. 1.3 видно, что общий характер химического состава коры определяют лишь немногие химические элементы. Всего лишь восемь элементов — O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na и K — составляют около 98,5% ее массы. При этом ведущим является кислород, составляющий 46,6%. Но, обладая большими размерами аниона, он занимает 92% объема земной коры. Таким образом, последняя — царство кислорода.

В табл. 1.4 приведено содержание главных ионов в океанической воде. Концентрации остальных — менее 0,0001%. Однако некоторые из них, несмотря на низкую концентрацию, играют важную роль в химических процессах в морской воде и в жизни морских организмов. В этом отношении видная роль принадлежит азоту, фосфору, кремнию.

В табл. 1.5 указано содержание основных компонентов воздуха и, кроме того, данные о пороге запаха для пахнущих, или субъективно ощущаемого биологического действия других компонентов воздуха.

Таблица 1.4

Главные ионы океанической воды, мас. % (по Войткевичу, 1983)

Катионы		Анионы	
Na ⁺	1,0764	Cl ⁻	1,9353
Mg ⁺⁺	0,1297	SO ₄ ²⁻	0,2701
Ca ²⁺	0,0408	HCO ₃ ⁻	0,0143
K ⁺	0,0387	CO ₃ ²⁻	0,0070
Si ²⁺	0,0014	Br ⁻	0,0066
H ₃ BO ₃ *	0,0026	F ⁻	0,0001

* Это, конечно, не катион.

Таблица 1.5

Состав земной атмосферы и пороги запаха (или биологического действия) ее компонентов, об. %

Компонент	Концентрация	Порог действия	Компонент	Концентрация	Порог действия
N ₂	78,09	3 атм	N ₂ O	1,0 · 10 ⁻⁵	0,5
O ₂	20,95	80	H ₂	(3—10) · 10 ⁻⁵	5 атм
Ar	0,93	75	He	0,87 · 10 ⁻⁵	50
H ₂ O	0,002—6,2	—	NH ₃	(4—6) · 10 ⁻⁶	0,002
CO ₂	0,02—0,04	2	SO ₂ + H ₂ SO ₄	1,6 · 10 ⁻⁶	80 · 10 ⁻⁶
CO	1,6 · 10 ⁻⁵	1,6 · 10 ⁻²	HCHO	1,5 · 10 ⁻⁶	15 · 10 ⁻⁶
Ne	1,8 · 10 ⁻³	4 атм	H ₂ S	1,3 · 10 ⁻⁶	52 · 10 ⁻⁶
He	5,2 · 10 ⁻⁴	50	Cl ₂	2,5 · 10 ⁻⁷	625 · 10 ⁻⁷
CH ₄	(1,1—2,2) · 10 ⁻⁴	10 ⁻²	I ₂	0,9 · 10 ⁻⁸	1,8 · 10 ⁻⁵
Kr	1,1 · 10 ⁻⁴	70	оксиды азота (кроме N ₂ O)	1,8 · 10 ⁻⁶	12,1 · 10 ⁻⁶

§ 4. ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Химическая эволюция привела к появлению биологической формы движения. Это произошло в результате развития химических систем и процессов, в них происходящих, а не только веществ. Реализация этого направления химической эволюции началась на самых ранних этапах геологической эволюции Земли в «первичном бульоне», как назвал А. И. Опарин состав океана, где зарождалась, по-видимому, жизнь.

Химический состав этого водного раствора определялся вначале составом летучих веществ, выделявшихся на поверхность при первоначальном радиоактив-

ном разогреве Земли. По всем данным первичная атмосфера была близка по составу к современным вулканическим и метсоритным газам. В наиболее неизменном виде она, вероятно, сохранилась на Венере (табл. 1.6).

Кроме того, на поверхность первичной Земли поступали газы CO , H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , H_3BO_3 , HCl , HF и др. Мировой океан возник из паров мантийного материала, и первые порции конденсированной воды на Земле были кислые. Они интенсивно разрушали первичные алюмосиликатные породы, извлекая из них щелочные и щелочноземельные металлы, а также весьма интенсивно соли двухвалентного железа. Таким образом, первичный океан был минерализован (пресные воды появились значительно позже в результате испарения).

Таблица 1.6

Сравнение атмосфер Земли и Венеры
(по Войткевичу, 1983)

Компонент	Земля		Венера сейчас
	сейчас	первичная	
N_2 , %	78	1,5	1,8
O_2 , %	21	следы	следы
Ar , $10^{-3}\%$	900	19	20
CO_2 , %	0,03	98	98
H_2O , км	3	3	следы
Давление, атм	1	70	88 ± 3

Таблица 1.7

Возможные источники энергии
для первичной химической эволюции
(по Кальвину, 1971)

Источник	Среднее количество энергии из всю поверхность Земли, 10^{20} Дж/год*
Распад ^{40}K (в настоящее время)	1,3
Распад ^{40}K (2,6 млрд. лет назад)	5,0
Ультрафиолетовое излучение с длиной волны менее 150 нм	0,3
Ультрафиолетовое излучение с длиной волны менее 200 нм	18,8
Вулканизм	0,2
Удары метеоритов (вероятно)	0,2
Молнии	0,2

* Для сравнения: в начале текущего десятилетия все электростанции Земли производили $\sim 0,3 \cdot 10^{20}$ Дж/год.

Первичная атмосфера Земли не могла оставаться статической, особенно при наличии большого притока энергии, представление о котором дает табл. 1.7. В ней происходили химические реакции, приводившие к образованию более сложных веществ, в том числе *органических*.

Специально поставленные эксперименты по воздействию различных видов энергии (излучение, ударные волны и т. п.) на газовые смеси, отвечающие предполагаемому составу первичной атмосферы, показали, что в ней должны были образовываться на первом этапе (из воды, оксидов углерода, метана, водорода и аммиака) циановодород, дицианамид, муравьиная кислота, формальдегид, гликольальдегид, уксусная кислота и др., а затем янтарная кислота, глицин, аланин, аспарагиновая кислота и т. д. — все (или во всяком случае многие) метаболиты, общие для всех современных организмов. Эти вещества (помимо минеральных солей) также входили в состав «первичного бульона».

Таким образом, не возникает сомнений в возможности абиогенного происхождения органических веществ довольно сложного строения.

Вопрос теперь состоит в том, как и почему возникли *биополимеры* (полисахариды, белки, полинуклеотиды), реакции образования которых (дегидратационная конденсация исходных мономеров) требуют затраты энергии. При этом непригодны все те первичные источники энергии (см. табл. 1.7), которые использовались для абиогенного синтеза более простых веществ, из-за их большой мощности (большой концентрации энергии). Для синтеза биополимеров нужны особые источники *химической* энергии, т. е. богатые энергией вещества, способные в водной среде взаимодействовать с аминокислотами, сахарами, азотистыми основаниями, фосфорной и карбонатными кислотами и другими веществами и вызывать их дегидратационную конденсацию.

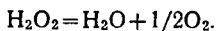
В настоящее время отсутствует общепринятая теория химической эволюции, приводящей к возникновению биологической формы движения материи — жизни.

Наиболее последовательной является, по-видимому, теория *эволюционного катализа*, разрабатываемая профессором Московского университета А. П. Руденко. В основе этой теории лежит представление об изменяющемся в ходе химической реакции катализаторе.

Дело в том, что среди разнообразных каталитических проявлений обычного типа существуют необычные с точки зрения классического катализа явления, связанные с физическими и химическими изменениями катализаторов в ходе реакций и с энергетическим сопряжением процессов. Часто наблюдаются направленные изменения каталитических свойств катализаторов в ходе реакций, в том числе их старение, саморазработка и элементы саморегулирования процессов.

Катализатор может изменяться и под влиянием внешних условий, в частности в результате изменения химического состава окружающей среды, что обеспечивает поступление в реакционную смесь новых, не участвующих в реакции, но взаимодействующих с катализатором веществ. Если *случайно* такое изменение приводит к ускорению реакции, то последняя пойдет в основном именно по этому пути. Произойдет *отбор*. Тем самым появляется движущая сила процесса изменения каталитической реакционной системы в сторону увеличения скорости реакции, которое обеспечивается увеличением активности катализатора; последняя же возрастает с усложнением его состава и структуры.

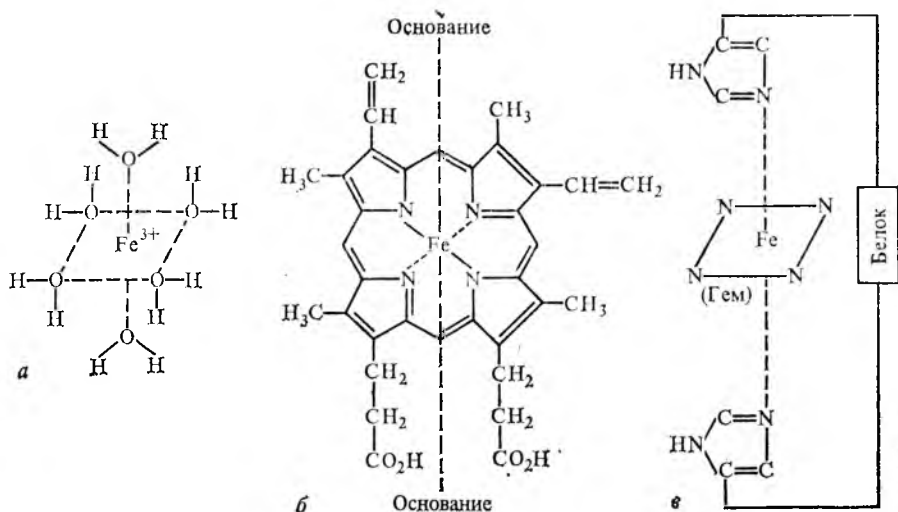
В качестве примера — реакция разложения пероксида водорода:



В отсутствие посторонних веществ или ионов H_2O_2 — стабильное вещество. Энергия активации реакции его разложения равна 750 кДж/моль (см. гл. 10, табл. 10.1 и 10.2). Однако многие вещества и ионы катализируют эту реакцию. В частности, как катализаторы разложения пероксида водорода ведут себя соединения железа (III). При этом относительная каталитическая активность аквокомплекса равна 1, гема — 10^3 и каталазы — 10^7 (рис. 1.2).

Появление открытых каталитических систем и их отбор по наиболее перспективным для химической эволюции базисным реакциям в условиях «первичного бульона» можно представить следующим образом. В некоторых водоемах в целом, или на их поверхности, или же в каких-либо местных локальных очагах на границе с литосферой, возможно в местах подводного выхода фумарол (отверстий, по которым выходят из недр Земли вулканические газы), на первичной Земле могли возникнуть условия спонтанного и длительного протекания какой-либо химической реакции, обеспечиваемой постоянным притоком реагирующих веществ и наличием простейшего катализатора. Природа такой базисной реак-

ции не имеет принципиального значения, лишь бы были обеспечены условия ее непрерывного протекания, и последнее сопровождалось бы достаточно большим уменьшением энергии системы. В качестве таких реакций могут оказаться различные окислительно-восстановительные процессы (например, окисления ионов, углеводов и водорода за счет взаимодействия с пероксидом водорода, кислородом и другими окислителями), реакции гидролиза и т. п.



1.2. Эволюция катализатора для реакции $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$, а — гексаакво-комплекс железа (III), б — гем, в — каталаза

Простейшими по составу катализаторами базисных реакций с учетом водной среды были, очевидно, гидратированные ионы, в частности аквокомплексы ионов переходных металлов. Их каталитическая активность могла увеличиваться при замене воды во внутренней сфере комплекса на другие неорганические лиганды. Особенно богатые возможности представила замена неорганических лигандов на органические. Это связано не только с большим разнообразием органических веществ, присутствующих во внешней среде, но и с большими возможностями взаимных превращений органических веществ.

Особое значение имели такие изменения катализатора — состава и строения его компонентов, — которые требуют *затрат* энергии. Эти затраты компенсируются возрастанием скорости базовой реакции, что, в свою очередь, увеличивает возможность образования именно данного катализатора и дальнейшее ускорение базовой реакции, т. е. более быстрого понижения общей энергии системы в целом. Возникает довольно жесткая связь базовая реакция — катализатор. Такая система *эволюционирует* в сторону повышения активности катализатора; известно, что при возможности протекания параллельных реакций (в данном случае с разными катализаторами) максимальное количество вещества реагирует на пути с наибольшей скоростью. Происходит, таким образом, отбор катализаторов на максимальную скорость базовой реакции.

Благодаря сопряжению с базисной реакцией (т. е. за счет ее энергии) могут произойти требующие затраты энергии реакции дегидратационной конденсации аминокислот с образованием полипептидов; моносахаров с образованием полисахаридов; органических азотистых оснований, сахаров и фосфорной кислоты с образованием нуклеиновых кислот и полинуклеотидов и т. д.

Если каталитические свойства образующихся таким образом, скажем, полипептидов будут зависеть от их состава, оптической стереоизомерии, степени молекулярного уплотнения, очередности аминокислот в полипептидных цепях, а в этом нет сомнения, то естественный отбор неизбежно приведет в течение достаточно большого времени к системам, содержащим вещества такого состава и строения, которые обеспечат максимальную активность каталитической системы.

Однако увеличение скорости базовой реакции не может быть беспредельным. На некотором этапе увеличение каталитической активности окажется бесполезным, так как лимитирующей стадией процесса будет ограниченность ресурсов питания системы компонентами базовой реакции, скорости их подвода к месту осуществления реакции. Единственным эволюционным изменением такой системы, которое могло бы привести к увеличению ее производительности, служит появление свойства точной пространственной редупликации сложной системы в целом, т. е. появление функции *самовоспроизведения* сложных каталитических систем, их размножения.

Следует подчеркнуть, что в существовании и саморазвитии каталитических систем нет ничего живого. Свойство же редупликации, приобретаемое каталитической системой на завершающем этапе химической эволюции, становится *первым* специфическим биологическим свойством живых систем. Все же другие свойства, характерные не только для живого, но и для саморазвивающихся каталитических систем (в частности, обмен веществом и энергией с окружающей средой, рост и т. п.), постепенно развиваются и формируются в ходе химической эволюции и переходят в готовом виде к живым системам как первичные, фундаментальные (но не специфические только для живого) свойства.

Таким образом, химическая эволюция завершается появлением биологической формы движения материи — жизни.

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ

В предыдущей главе было дано определение химической формы движения материи и рассмотрена эволюция этого движения. Настоящая глава посвящена эволюции, развитию *химии как науки о химической форме движения*.

Открытие и использование человеком химических процессов, в результате которых образуются новые вещества, следует отнести к доисторической эпохе. Первыми используемыми химическими реакциями, по-видимому, были применение огня, брожение, скисание. Очевидно, что выделение человека из животного мира произошло как раз на уровне химического взаимодействия с природой.

§ 1. НАТУРФИЛОСОФСКИЙ ПЕРИОД

Естественно, что неизвестны ни время, ни место, когда человек впервые зажег огонь. Неизвестно также, сколько времени прошло с тех пор, как человек начал использовать огонь для приготовления пищи, в гончарном производстве, для обработки металлов. Во всяком случае, к началу исторической эпохи химические знания в этих направлениях находились на высоком уровне. Древние египтяне, например, получали краски и косметические средства из минеральных веществ, умели добывать железо, выплавлять бронзу, красить ткани, изготавливать стекло и фарфор, имитировать драгоценные камни и золото.

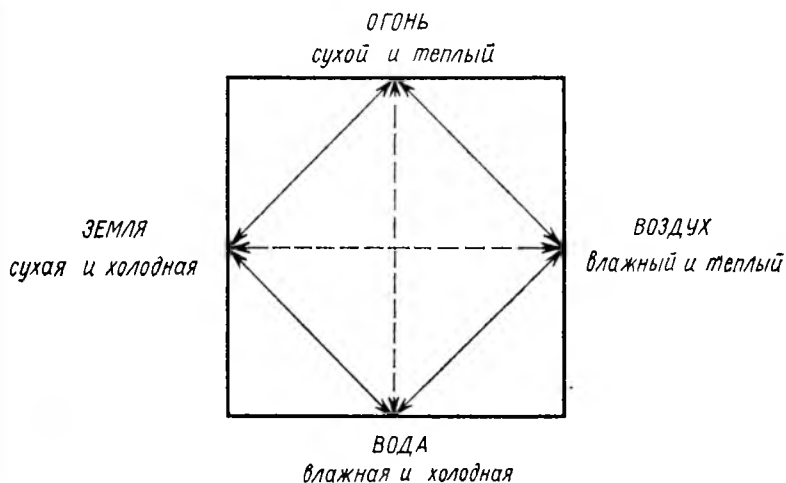
Однако ни один из народов Древнего Востока (китайцы, индусы, египтяне, вавилоняне и др.) не поднялся до философского размышления о природе, свободного от мифологических представлений. Этому высшему достижению человеческой мысли мы обязаны древним грекам, которые в своем богатом наследии оставили нам *философию природы*, на которой впоследствии было воздвигнуто здание современной науки. Грекам (VI—IV в. до н. э.) мы обязаны первыми попытками объяснить мир как единое целое.

Вершина развития древнегреческой философии была достигнута в учении одного из величайших ученых — Аристотеля (384—322 гг. до н. э.). Развивая идеи своих предшественников, среди которых в первую очередь следует назвать Эмпедокла (490—430 гг. до н. э.) с его учением о четырех началах — элементах природы (земля, вода, воздух, огонь) и Платона (428 или 427—

348 или 347 гг. до н. э.) — учителя Аристотеля, в качестве основной задачи философии поставившего изучение природы, Аристотель создал стройную философскую систему, в которой поднял естественно-научное знание на качественно новую ступень. Особое внимание он уделял превращениям веществ.

Для развития естественнонаучных знаний плодотворным было дуалистическое представление Аристотеля о «сущем», которое является единством формы и материи. Лишь благодаря воплощению в различные формы материя приобретает реальные свойства. В основе познания лежит чувственное восприятие, исходящее из опыта (эмпирии). В системе Аристотеля наиболее существенным является то, что рассматривается не нечто, стоящее вне явлений, а сама их суть. При этом суть и особенности превращений веществ можно постигнуть разумом.

Хотя Аристотель не был последовательным материалистом, он признавал существование атомов и пустоты. Но считал, что простейшие частицы обладают бесконечной делимостью, могут беспредельно распадаться и вновь возникать.



2.1. Naturфилософское обозначение взаимопревращения четырех «элементов» в результате изменения признаков на противоположные

В то же время он утверждал, что атомисты (Левкипп, Демокрит) дают лишь поверхностное объяснение качественных изменений веществ. В труде «О возникновении и уничтожении» Аристотель выдвинул принципиально новое диалектическое положение: возникновение новых веществ сопровождается изменением качеств. При соединении веществ они теряют свои индивидуальные качества, и образующееся новое вещество — не смесь, а «тело», обладающее новыми, лишь ему присущими качествами.

Новая сущность — «нечто иное», возникающее в результате взаимодействия «тел», — была центральным понятием в учении Аристотеля о качественных (с современной точки зрения, химических) изменениях при соединении веществ.

Каждое вещество — определенная комбинация первоэлементов, определяемых Аристотелем на основе их чувственного восприятия. Он выделял следующие пары противоположных качеств материи: теплое — холодное, сухое — влажное, тяжелое — легкое, жесткое — мягкое, вязкое — хрупкое, шероховатое — гладкое и толстое — тонкое. При этом первые две пары имеют особое значение. Составляющие их четыре свойства — это четыре основных «принци-

па» которые могут включать в себя и различные иные противоположности. Эти основные принципы образуют четыре комбинации качеств: теплое и сухое, теплое и влажное, холодное и сухое, холодное и влажное, материальным воплощением которых служат элементы Эмпедокла (рис. 2.1). В основе каждого вида материи непременно лежит борьба между противоположными принципами.

Механизм процесса образования нового вещества Аристотель описывал так: «Например, воздух образуется из огня в том случае, если из двух свойств огня меняется лишь одно: огонь — теплый и сухой, воздух — теплый и влажный. Следовательно, стоит сухому превратиться во влажное — и образуется воздух. Вода же возникает из воздуха, когда теплое становится холодным». Важнейшие качества вещества определяются преобладающим в нем «элементом». Так, по мнению Аристотеля, металлы образованы в основном «землей», но примеси «воды» в них больше, чем в камнях. Свойства металлов определяют принципы «сухое» и «холодное», но «сухое» преобладает.

Философия Аристотеля — вершина древнегреческой философии и натурфилософии вообще. Вместе с тем это время расцвета рабовладельческого общества. Далее начался упадок того и другого. Следующие поколения ученых в основном лишь интерпретировали и уточняли выводы Аристотеля. Его натурфилософская система оказалась центральной в естественнонаучном отношении в течение почти 2000 лет. И как всякое учение, даже прогрессивное в своей основе в своем первоначальном виде, будучи воспринимаемо догматически, оно стало через некоторое время реакционным, препятствующим развитию; свидетельством этому может быть канонизация системы Аристотеля римской католической церковью в XVIII в.

Этот период развития науки о природе характеризуется полным отрывом теории от практики. Древнегреческие и современные им другие философы лишь наблюдали природу и ставили своей задачей ее объяснение. Но вопросов природе (в виде эксперимента) они не задавали: ведь физическая деятельность — удел рабов, а не свободных граждан-философов.

§ 2. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

Приблизительно в 300 г. н. э. египтянин Зосима написал энциклопедию из 28 книг, которая охватывала все знания по химии как науки о взаимных превращениях веществ, собранные за предшествовавшие 5–6 веков. Этим моментом датируется начало следующего этапа развития химии — алхимии, который продлился почти до XVI в.

Возникшая в условиях разложения рабовладельческого общества и особенно широко развившаяся в эпоху средневековья, время господства феодального строя, алхимия представляет собой своеобразное и многогранное явление культуры. Элементы материализма и идеализма, положительного знания и мистики сочетались в ней. Теоретической основой алхимии как науки стали взгляды Аристотеля об элементах природы и их трансмутации (взаимопревращении).

Наблюдая превращения одних веществ в другие, более того, осуществляя эти превращения путем различных воздействий на вещества и их смеси, алхимики не видели препятствий для реализации любых превращений, в том числе одних металлов в другие и, в частности, в золото.

От алхимиков современная наука унаследовала исключительно ценный метод работы — эксперимент, проверяющий гипотезу. В поисках «философского камня», обеспечивающего трансмутацию, алхимики открыли целый ряд веществ (например, этанол, многие соли, щелочи и, что, по-видимому, особенно важно, сильные минеральные кислоты — серную и азотную, резко расширившие возможности химического воздействия на вещество). Лаборатории алхимиков — это первые помещения, предназначенные для проведения научных исследований.

§ 3. СТАНОВЛЕНИЕ ХИМИИ КАК НАУКИ

Третий период — период становления химии — охватывает три столетия — XVI—XVIII вв. Его принципиальное отличие от алхимического периода состоит в изменении цели исследования. Вместо слепого экспериментирования в поисках философского камня начинается изучение законов превращения веществ в целях использования их в практической деятельности. Ученые отказываются от слепой веры в авторитеты, в частности в Аристотеля, и первым среди них был швейцарец Теофраст Парацельс (1493—1541) — основатель ятрохимии. Ятрохимики (говоря в современных терминах) считали, что болезни определяются нарушением течения химических процессов в организме и недостатком или избытком в нем тех или иных веществ, и предлагали соответствующие способы лечения.

В этот период развивается техническая химия. Появляются научные труды, посвященные не только описанию традиционных экспериментальных приемов, но и содержащие описания на общедоступном языке химических процессов.

Начинается развитие химии газов — пневматической химии, связанной в первую очередь с именем ирландского ученого Роберта Бойля (1627—1691). Однако главная роль Бойля в развитии химии определяется полным освобождением ее от алхимии (да и ятрохимии). «Химики, — утверждал Бойль, — до сих пор руководствовались чересчур узкими принципами, не требовавшими особенно широкого умственного кругозора; они усматривали свою задачу в приготовлении лекарств, в извлечении и превращении металлов. Я смотрю на химию с совершенно другой точки зрения; я смотрю на нее не как врач, не как алхимик, а как должен смотреть на нее философ». Это Бойль отбросил частичку «ал» в самом термине, чтобы подчеркнуть отличие науки от алхимии. Он ввел первое научное определение химического элемента как составной части вещества, которую нельзя разложить на более простые части; создал по-настоящему экспериментальный метод исследования; положил начало химическому анализу, т. е. способствовал становлению химии как самостоятельной науки. Вот почему именно с Бойлем многие авторы связывают начало развития химической науки.

На рубеже XVII и XVIII вв. появилась первая общая *химическая теория* — теория флогистона, разработанная немецким ученым Шталем (1659—1734).

Теория флогистона (греч. флогистон — «начало горючести») основана на том положении, что чем больше флогистона содержит данное тело, тем более оно способно к горению. Поэтому, по Шталю, уголь — почти чистый флогистон. Металлы, сгорая и теряя при этом флогистон, превращаются в извести («земли»). Если к последним добавить, присоединить флогистон (использовав для этого, например, уголь), то они снова превратятся в металлы. Так как флогистон легче воздуха, то при внедрении в известь флогистона и образовании металла масса последнего благодаря архимедовой силе оказывается меньше массы исходной извести. Созданная для объяснения явлений горения, окисления и восстановления металлов теория Шталя явилась основой для объяснения большинства наблюдаемых в то время химических явлений и была принята большинством химиков середины XVIII в.¹

Химия как точная наука зародилась еще в эпоху полного господства теории флогистона². Более определенным временем ее возникновения можно условно считать середину XVIII в., когда М. В. Ломоносов (1711—1765) сформулировал закон сохранения массы вещества в химических процессах и доказал его экспериментально. Он же первый высказал мысль, что при нагревании металл соединяется, как он говорил, с частичками воздуха. Заслуга полного и окончательного ниспровержения флогистонной теории принадлежит великому французскому химику А. Лавуазье (1743—1794), который, изучая горение и обжиг металлов, не только выяснил и сделал очевидной для других роль кислорода в этих явлениях, разрушив тем самым теорию флогистона, но также внес ясность в понятия химического элемента, простого и сложного вещества и независимо от Ломоносова экспериментально установил закон сохранения массы в химических реакциях. Начиная с Лавуазье химия заговорила на современном нам языке. Именно его трудами завершился процесс превращения химии в науку. Если Бойль начал этот процесс, то Лавуазье довел его до конца.

¹ В числе твердых сторонников этой теории был даже открывший кислород Д. Пристли — человек, эксперименты которого должны были бы ниспровергнуть ее.

² Теория флогистона была названа «творческой ошибкой» и явилась ярким примером длительного сохранения не критически воспринятых идей. То же можно сказать о почти двухтысячелетнем господстве взглядов Аристотеля. Или (почти в наше время) представление об атоме как планетарной системе.

§ 4. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Четвертый этап развития химии — период *атомно-молекулярного учения* — охватывает 60—70-е годы XIX в. и характеризуется открытием стехиометрических законов химии, которые придали ей рациональный характер. Эти законы способствовали подведению экспериментального фундамента под атомно-молекулярную гипотезу. Вот эти законы в хронологическом порядке:

1792—1802. Закон эквивалентов Рихтера.

1799—1806. Закон постоянных отношений Пруста.

1802—1808. Закон кратных отношений Дальтона.

1805—1808. Закон объемных отношений Гей-Люссака.

1811. Закон пропорциональности между плотностями газов или паров и молекулярными массами — закон Авогадро.

1818—1819. Закон изоморфизма Митчерлиха.

1819. Закон удельных теплоемкостей Дюлонга и Пти.

1834. Законы электролиза Фарадея.

1840. Закон постоянства количеств теплоты Гесса.

1858. Закон атомов Канницаро.

Все эти законы были установлены экспериментально, когда в химию пришло измерение количеств веществ (масс, объемов), вступающих в реакции и образующихся в них.

Сопоставляя количества кислот и щелочей, необходимых для образования средних солей, немецкий ученый Иеремия Вениамин Рихтер (1762—1807) сформулировал закон эквивалентов: «Если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными количествами двух или большего числа оснований, то количества последних эквивалентны и нейтрализуются одним и тем же количеством другой кислоты». Тем самым Рихтер показал, что вещества вступают в реакцию не в случайных, произвольных, а во вполне определенных соотношениях, в отношениях их «соединительных весов», или, по современной терминологии, эквивалентов. Рихтеру принадлежит сам термин «стехиометрия» (греч. стоихетон — стихия, начало, элемент,) придуманный им для обозначения искусства измерения соединительных весов веществ. Об использовании этого понятия в настоящее время будет сказано в гл. 3., § 5.

Закон постоянных отношений, или постоянства состава, открытый работавшим в Испании французом Жозефом Луи Прустом (1755—1862), утвердился в полемике с французским химиком Клодом Луи Бертолле (1748—1822). Последний считал, что направление химической реакции, т. е. состав ее продуктов, зависит не только от природы взаимодействующих веществ, но и от их относительных количеств. Абсолютизируя результаты своих экспериментальных исследований химических равновесий, он утверждал, что все вещества имеют переменный состав, который может меняться непрерывно от одного компонента к другому: например, оксиды получают постепенным насыщением металлов кислородом. В то же время Пруст, используя значительно более точные методы анализа, показал, что на самом деле таких непрерывных переходов нет. На примере карбоната меди, оксидов олова и сурьмы, сульфидов железа в разных степенях окисления, а также других веществ он доказал определенность

составов соединений вне зависимости от способов их получения. И большинство химиков согласились с Прустом, закон которого послужил одним из оснований складывавшегося в то время представления об атомно-молекулярном строении вещества. В следующей главе будет рассмотрено современное содержание закона постоянства состава³.

Решающими в утверждении атомистических представлений в химии стали работы английского ученого Джона Дальтона (1766—1844), который ввел в химию и сам термин «атом» как мельчайшую частицу химического элемента; атомы разных элементов, по Дальтону, имеют разную массу и тем отличаются друг от друга.

Представление о том, что материя состоит из мельчайших далее неделимых частиц, выдвинуто не Дальтоном. Уже древнегреческие философы Левкипп и Демокрит развивали атомистическую гипотезу. Во все времена были физики и химики, разделявшие ее. Заслуга Дальтона — экспериментальное химическое обоснование атомной теории.

Исследуя химико-аналитически оксиды азота и углерода, этилен и метан, водородные соединения азота и фосфора, некоторые другие вещества, Дальтон установил закон кратных отношений: «Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа». Иными словами, используя понятие о химических эквивалентах Рихтера, можно сказать, что отношения эквивалентных масс одного и того же элемента должны выражаться целым числом. Например, в оксидах углерода CO и CO_2 на одну весовую часть углерода приходится соответственно 1,33 и 2,67 весовых частей кислорода; их отношение — 1:2.

Закон кратных отношений, целочисленные отношения эквивалентных масс имели естественным выводом, что молекулы состоят из нескольких неделимых частиц — атомов. Отсюда появилась возможность определения относительных атомных масс. Сам Дальтон принял за единицу атомную массу водорода и вычислил атомные массы других элементов, т. е. дал первую таблицу атомных масс.

Располагая только результатами химического анализа вещества, т. е. данными только об эквивалентах элементов, и не зная состава молекул Дальтон основывался на предположении о простейшем составе последних. Например, молекулу воды — соединение водорода с кислородом, содержащее, по данным Лавуазье, 15% водорода и 85% кислорода, он считал состоящей из одного атома водорода и одного атома кислорода; отсюда, по Дальтону, атомная масса

³ Здесь интересно отметить, что теория Бертолле экспериментально была основана на очень грубом химическом анализе; применение более точных методов принесло успех теории Пруста; однако при использовании еще более точного химического анализа в настоящее время было доказано, что фактически все без исключения вещества, изученные Прустом, имеют переменный состав (см. гл. 3, § 4).

кислорода — $85:15=5,7$; по результатам более точного анализа того времени, содержание водорода в воде — 12,6%, тогда атомная масса кислорода — 6,9.

Законы эквивалентов, постоянных и кратных отношений явились хорошей основой для атомной гипотезы. Однако без введения понятия о молекулах, без определения их действительного состава оставался открытым вопрос об атомных массах, хотя бы относительных. Открытие новых законов приблизило решение проблемы.

Закон объемных отношений, установленный французским ученым Жозефом Луи Гей-Люссаком, гласил: «Газы всегда соединяются в простых объемных отношениях». Например, в свете этого закона на основании эксперимента, показывающего, что при образовании воды с одним объемом кислорода всегда соединяется два объема водорода, представлялось вполне допустимым, что молекула воды состоит из одного атома кислорода и двух атомов водорода. Этот вывод исходит из допущения, принимаемого большинством химиков того времени, о равном количестве атомов в равных объемах газов. Однако если учесть соотношения не только между объемами реагирующих газов, но и продуктами реакции, то обнаруживаются противоречия. Действительно, из двух объемов водорода и одного объема кислорода должен получаться один объем водяного пара, а получается два. Лишь гипотеза итальянского физика Амедео Авогадро о том, что равные объемы газов содержат равные количества *частиц*, которыми могут быть как одно- так и многоатомные молекулы, причем молекулы простых газов (водорода, кислорода, азота, хлора) двухатомны, позволила объяснить экспериментальные факты.

Установлению химических формул веществ помогал также закон изоморфизма⁴, постулированный немецким химиком Эйльгардом Митчерлихом. Согласно этому закону вещества, имеющие одинаковое число атомов, соединенных одним и тем же способом, дают одну и ту же кристаллическую форму, структуру (и могут образовать смешанные кристаллы — твердые растворы), которая не зависит от химической природы атомов, но лишь от их числа и положения. Отсюда и обратный вывод, что вещества, образующие смешанные кристаллы, имеют одинаковый формульный состав, например NaNO_3 и CaCO_3 , Na_3PO_4 и Na_3AsO_4 , BaSO_4 , KMnO_4 и KClO_4 и т. д. Зная формульный состав одного из веществ, мы тем самым имеем состав изоморфных ему веществ.

Закон, установленный французским химиком Пьером Луи Дюлонгом и физиком Алексисом Терезом Пти о том, что атомные теплоемкости простых веществ одинаковы и приблизительно равны 25 Дж/К·моль, позволил определить атомные массы многих металлов. При этом поступали следующим образом. Измерив удельную теплоемкость, скажем, кадмия, которая равна

⁴ Греч. «изос» — равный и «морфе» — форма.

0,23 Дж/г·К, вычисляют приблизительную атомную массу — $25:0,23=109$ и находят ближайшее к полученному значению число, являющееся кратным эквивалентной массе кадмия, — 56,2; это число — 112,4 — точная атомная масса.

Широкое использование все более точных количественных измерений, совершенствование химического эксперимента, особенно методов химического анализа, привели в середине прошлого века к окончательному становлению атомно-молекулярных представлений о строении вещества.

§ 5. КЛАССИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Следующий этап развития химии, который может быть назван периодом **классической химии**, начинается открытием периодического закона Д. И. Менделеевым (1869) и завершается теорией строения атома Бора — Зоммерфельда (1913—1916). Открытия этого периода легли в основу современной химии, и их исторические аспекты будут рассмотрены в соответствующих разделах учебника. Здесь лишь будут названы важнейшие из них.

Главнейшим событием в химии, начавшим, можно сказать, в ней новую эру, стало открытие периодического закона великим русским химиком Дмитрием Ивановичем Менделеевым (1834—1907). В это время начинает развиваться понятие о валентности как о свойстве атомов присоединять к себе не произвольное, а специфическое для каждого элемента число атомов **другого элемента**; само понятие было введено англичанином Э. Франккладом (1825—1899) в 1853 г. Появляется (1861—1963) теория строения органических соединений Александра Михайловича Бутлерова (1828—1886), который показал, что структура, а не только состав определяют свойства веществ. Разрабатываются теория ароматических соединений А. Ф. Кекуле (1829—1896), теория комплексных соединений А. Вернера (1866—1919), закон действующих масс К. М. Гульдберга (1836—1902) и П. Вааге (1833—1900), термохимия, теория электролитической диссоциации С. Аррениуса (1859—1927), принцип А. Ле Шателье (1850—1936), правило фаз Дж. Гиббса (1839—1903), открывается сложность строения атома и появляется его первая теория, разработанная выдающимся датским физиком Н. Бором (1885—1962) и уточненная немецким физиком А. Зоммерфельдом (1868—1951), устанавливается физический смысл атомного номера химического элемента в периодической системе как заряда ядра атома (Г. Мозли, 1914) и т. д. Было сделано столько принципиально важных для химии открытий, что этот период называют даже «золотым веком химии».

§ 6. СОВРЕМЕННЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ ХИМИИ

Шестой период развития химии — *современный*. Этот период характеризуется широким использованием квантовой (волновой) механики для интерпретации и все чаще для расчета химических параметров веществ и систем веществ; доведением исследования химических процессов (химической формы движения материи) до их перехода в предбиологические (матричные) и биологические; разработкой теорий химической эволюции; утверждаются факт отсутствия химических индивидов в чистом виде и необходимость описания веществ как составных частей систем веществ; признается неправомерность игнорирования качественных различий микро- и макроформ вещества, характерного для классического атомно-молекулярного учения (в качестве примера можно назвать пирофорность порошков металлов и некоторых других веществ (сахара, муки), различную растворимость крупных и мелких кристаллов и т. д.).

Если в прошлом веке специально подчеркивалось, что «химия занимается не телами, а веществами»⁵, то в современной химии произошло своеобразное обращение метода. Если в предшествующем своем развитии она, начав с реальных тел, участвующих в химических превращениях, подвергла их «отрицанию», избрав в качестве главных объектов изучения упрощенные модели сначала самих макротел, а затем и молекул, то теперь мы являемся свидетелями «отрицания отрицания» — обращения все более пристального внимания именно к реальным макротелам, к тем смесям, растворам, с которыми непосредственно имеют дело химики в их лабораторной и производственной практике. Не случайно в современной научной химической литературе описанию свойств вещества предшествует описание истории его получения.

В прикладном отношении современный период развития химии характеризуется стремительно растущей химизацией, т. е. использованием химических свойств веществ в практической деятельности людей. Конечно, химическая технология используется человеком с момента применения огня как средства воздействия на вещество. Но ныне химическая промышленность с полным правом относится к числу отраслей, в наибольшей степени определяющих технический прогресс.

Мы рассмотрели основные этапы развития химии как науки в хронологическом порядке. Эти этапы сменяли друг друга, вырастали друг из друга по мере изменения способа решения основной химической проблемы — проблемы реакционной способности веществ.

Схема, приведенная на рис. 2.2, обобщает развитие химической науки, показывая появление на определенных этапах новых концептуальных систем⁶, определяющих дальнейший прогресс.

⁵ Менделеев Д. Основы химии. 3-е изд. Спб., 1877. С. V.

⁶ Термин «концептуальная система» обозначает относительно замкнутую систему теорий, объединенных некоей общей концепцией.

Как показано на схеме, это появление не означает прекращения развития предшествующих концептуальных систем и включающих их теорий и понятий. Они продолжают развиваться приобретая новое, более глубокое содержание в соответствии с общим развитием науки.



2.2. Концептуальные системы в химии

Таким образом, можно считать, что современная химия складывается по крайней мере из четырех концептуальных систем.

Развитие первой из них — учения о химических элементах, выводящего химизм вещественной системы из ее химического состава, — началось работами Бойля с установлением понятия химического элемента. В настоящее время эта система включает в себя учение о периодичности, стехиометрии, а также физико-химический анализ как основу изучения многокомпонентных систем путем построения диаграмм состав — свойство (см. гл. 3, 5, 13).

Вторая система — структурных теорий — возникает с появлением атомно-молекулярной концепции строения вещества. Проблема реакционной способности решается теперь на основе не только знания химического состава вещества, но и его строения. В современной химии — это квантово-механические теории строения атома, химической связи и строения вещества (гл. 4, 6, 7, 11–12, 16).

Дальнейшее углубление исследований химического взаимодействия привело к установлению роли условий проведения реакций в их протекании. Эти условия — не только внешние воздействия (температура, давление и др.), но и относительные массы (концентрации) реагентов, присутствие посторонних веществ

(катализаторов, ингибиторов и др.) и т. д. Развивается следующая, третья, концептуальная система, в основе которой лежат теории химической кинетики и химической термодинамики. На современном этапе они включают в себя как феноменологические законы (в том числе закон действующих масс, принцип Ле-Шателье), так и учение о механизме реакций (в том числе теорию переходного состояния и др.); особое внимание уделяется каталитическим процессам, которые составляют подавляющее большинство всех химических реакций (гл. 8–10).

Четвертая концептуальная система содержит учение об **открытых высокоорганизованных химических системах**, развитие которых приводит к возникновению биологической формы движения. Эта система находится еще в самом начале своего становления и включает в себя учение об эволюционном катализе — теорию саморазвития химических систем, а также теории биоорганической и бионеорганической химий. Возможно, развитие этой системы сулит принципиальные преобразования в технологии, обеспечивающие дальнейший прогресс человеческого общества.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ХИМИИ

В предыдущей главе указывалось, что измерение количеств (масс, объемов) реагирующих веществ и продуктов их взаимодействия началось в химии с середины XVII в. и связано в первую очередь с трудами М. В. Ломоносова и А. Лавуазье. На основе экспериментально установленных стехиометрических законов (первая половина прошлого века) было развито атомно-молекулярное учение о строении вещества. В первой четверти XX в. существование атомов, молекул и других структурных единиц вещества (в частности, ионов) было доказано прямым экспериментом и атомно-молекулярная концепция превратилась из гипотезы в теорию. В настоящее время стехиометрические законы рассматриваются уже не как основа, а как следствие представлений об атомном строении вещества, т. е. стали очевидными. Поэтому в данной главе будут рассмотрены лишь те проявления этих законов, которые сохранили еще практическое значение или получили новое содержание на современном этапе развития химии.

§ 1. АТОМНАЯ МАССА

Масса самого легкого атома — атома водорода — составляет $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг; самого тяжелого из существующих на Земле — урана — $3,952 \cdot 10^{-25}$ кг. Очевидно, что пользоваться единицами системы СИ (кг) и даже их десятичными долями (масса атома водорода, выраженная в наименьшей из применяемых единиц, равна $1,674 \cdot 10^{-12}$ пг) неудобно.

Исторически первой единицей атомной массы была масса атома водорода, введенная Дальтоном в 1808 г., — водородная единица. В предположении о простейшем составе молекул (см. предыдущую главу) на основании результатов химического анализа с доступной ему точностью Дальтон вычислил атомные массы других элементов, приведенные в табл. 3.1. При этом величина самой водородной единицы оставалась неизвестной.

Используя значительно лучшую химико-аналитическую технику, чем Дальтон, а также законы изоморфизма Митчерлиха и постоянства атомной теплотемкости Дюлонга и Пти (см. предыдущую главу), следующий шаг сделал шведский химик Йенс Якоб Берцелиус (1779—1848). При этом в качестве стандарта он использовал кислород, так как экспериментальное определение атомных масс было основано на анализе главным образом оксидов. В табл. 3.1 приведены его данные, пересчитанные на водородные единицы. В этой же таблице помещены современные значения атомных масс (тоже в водородных единицах), что позволяет сравнить аналитическую технику и точность химического анализа, существовавшие в прошлом веке и в наше время.

Таблица 3.1

Атомные массы некоторых элементов, выраженные в водородных единицах

Элемент	Атомные массы			
	по Дальтону, 1810 г.	по Берцелиусу, 1818 г.	современные данные	
			1942—1943 гг.	1979 г.
Водород	1	1		
Азот	5	14,186	13,897	13,8969
Углерод	5,4	12,24	11,915	11,917
Кислород	7	16,026	15,873	15,8740
Фосфор	9	31,434	30,645	30,73097
Мышьяк	21	75,330	74,315	74,3344
Железо	25	128,50	55,407	55,409
Олово	52	58,91	117,758	117,76
Свинец	90	207,458	205,565	205,6

С 1906 г. в научной практике утверждается кислородная единица атомной массы — $1/16$ массы атома кислорода. Ее недостаток проявился, когда было установлено, что большинство химических элементов состоит из атомов разной массы — изотопов. В химии кислородная единица — $1/16$ средней атомной массы природной смеси изотопов кислорода (^{16}O , ^{17}O и ^{18}O), а в физике — $1/16$ массы изотопа ^{16}O . Таким образом, оказалось, что параллельно существуют две шкалы атомных масс.

В настоящее время (с 1961 г.) и в химии, и в физике (следовательно, во всем естествознании) принята общая единица атомной массы — углеродная — $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C . В системе СИ ее значение $(1,6605655 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27}$ кг; она называется атомной единицей массы — а. е. м.¹ Так как ядро атома углерода состоит из 12 нуклонов (6 протонов и 6 нейтронов), массы которых близки между собой² и приблизительно равны 1 а. е. м., то атомные массы атомов изотопов остальных элементов также близки к целым числам (при этом можно не учитывать электронов, масса каждого из которых³ приблизительно в 2000 раз меньше массы нуклона)⁴. Атомные массы элементов в зависимости от их природного изотопного состава могут сильно отличаться от целых чисел (см. периодическую таблицу на форзаце учебника).

¹ Как правило, наименование а. е. м. опускается при указании атомных масс элементов.

² Масса покоя протона $M_p = 1,007276470 \pm 0,000000011$ а. е. м., масса покоя нейтрона $M_n = 1,008665012 \pm 0,000000037$ а. е. м.

³ Масса покоя электрона $M_e = 0,00054858026 \pm 0,000000021$ а. е. м.

⁴ Они, однако, не равны точно целым числам по двум причинам. Во-первых, из-за отличия масс нуклонов от 1 а. е. м. и, во-вторых, из-за дефекта массы, о чем будет сказано подробнее в § 3. Таким образом, величина 16 в обозначении ^{16}O не атомная масса, а число нуклонов в ядре данного изотопа кислорода — так называемое массовое число; атомная масса этого изотопа на самом деле равна 15,995 а. е. м.

§ 2. МОЛЬ

Важнейшим понятием, используемым во всех химических расчетах, служит моль. В Государственном стандарте «Единицы физических величин» дано следующее определение: «Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 (^{12}C) массой 0,012 кг (точно). При применении моля структурные элементы должны быть специфицированы и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами и другими частицами или специфицированными группами частиц».

Например, 1 моль углекислого газа (CO_2) содержит 1 моль молекул CO_2 , 1 моль атомов С, 2 моль⁵ атомов О, 22 моль электронов, 3 моль атомных ядер и т. д.; 1 моль сульфата натрия содержит 1 моль групп Na_2SO_4 , 2 моль ионов Na^+ , 1 моль ионов SO_4^{2-} и т. д.

Количество вещества (в молях) не пропорционально массе, так как массы молекул одного и того же вещества, даже без учета различного изотопного состава, находясь в разных энергетических состояниях, имеют различную массу (с учетом соотношения Эйнштейна $m=E/c^2$). Поэтому количество вещества — моль — новая единица, принципиально отличная от массы.

Количество вещества (в молях) не пропорционально массе, но в то же время очевидно, что масса моля вещества пропорциональна массе соответствующих составных частиц вещества. Масса моля углерода, имеющего атомную массу 12 а.е.м. (точно, по определению атомной единицы массы), по определению моля равна 12 г. Масса моля кислорода (O_2), имеющего среднюю молекулярную массу 31,9988 а.е.м., будет во столько же раз больше массы моля углерода, во сколько раз молекулярная масса кислорода больше атомной массы углерода, т. е. составит, очевидно, 31,9988 г. Таким образом, масса моля любого вещества, выраженная в граммах, численно равна средней массе соответствующей структурной единицы системы, выраженной в атомных единицах массы.

Массу моля вещества называют молярной массой. Так, молярная масса кислорода 32 а.е.м., а молярная — 32 г; молекулярная масса углекислого газа 44 а.е.м., молярная — 44 г; масса иона натрия Na^+ 23 а.е.м., масса моля ионов натрия 23 г.

В определении моля не указывается точное число содержащихся в нем структурных элементов. Принято считать его равным числовому значению постоянной Авогадро N_A . Однако при определении ее различными методами результаты не согласуются с необходимой точностью. По данным на настоящее время ее наиболее достоверное значение

$$N_A = (6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

⁵ Лат. «молес» — количество, масса или *счетное множество*. Будучи наименованием числа, слово «моль» не изменяется.

Постоянная Авогадро есть отношение числа N молекул, содержащихся в системе, к количеству вещества ν в данной системе, т. е.

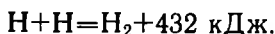
$$N_A = N/\nu.$$

Эталона моля пока не существует. С развитием экспериментальной техники открываются возможности для определения числа частиц методами, не связанными с измерением массы. Это позволит в будущем создать эталон для хранения и воспроизведения моля.

§ 3. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ

В настоящее время закон сохранения массы может быть сформулирован так: «Масса продуктов реакции равна массе исходных веществ». Этот закон, как и другие законы сохранения (например, энергии, заряда и т. д.), совершенно точен, но нуждается в некоторых пояснениях. Очевидно, что энергия вещества есть не константа, а зависит от состояния вещества и может меняться в широких пределах. Менее очевидно, но так есть на самом деле, что и масса данного количества (т. е. числа молей) вещества зависит от состояния вещества, в частности от его энергии в соответствии с уже упомянутым соотношением Эйнштейна. Так, увеличение энергии какой-либо порции вещества на 1 Дж вызывает увеличение ее массы на $1/(3 \cdot 10^8)^2 = 1 \cdot 10^{-17}$ кг = $1 \cdot 10^{-14}$ г. (В формуле Эйнштейна c — скорость света в вакууме $(2,99792458 \pm 0,00000012) \cdot 10^8$ м/с.)

Можно ли заметить такое изменение массы в химических процессах? Для решения этого вопроса выберем химическую реакцию, в которой выделяется наибольшее количество энергии в расчете на единицу массы, а именно рекомбинацию атомов водорода в молекулу:



Изменение массы на моль образовавшегося водорода составит $4,3 \cdot 10^{-9}$ г; масса моля водорода известна с точностью до 10^{-8} г; следовательно, современными средствами обнаружить такое изменение массы невозможно даже в приведенном примере самой выгодной в энергетическом отношении химической реакции; тем более это невозможно в других случаях.

В данном рассмотрении молчаливо предполагалось, что выделяющаяся энергия не принадлежит образовавшемуся молекулярному водороду, а потеряна системой. Естественно поэтому масса последней должна уменьшиться; при этом, очевидно, увеличивается масса тех веществ, которые окружают нашу систему и

⁶ Термин «количество вещества» обозначает число молей данной порции вещества (а не ее массу или объем).

восприняли ее энергию, так что общая масса материи в мире в результате химического процесса не изменилась, хотя при изменении в *одинаковых* условиях масса молекулы H_2 меньше удвоенной атомной массы водорода⁷.

Таким образом, при рассмотрении химической реакции в *изолированной* системе, т. е. в такой системе, которая не обменивается с внешней средой не только веществом, но и энергией, масса продуктов реакции точно равна массе реагентов. Если происходит потеря или поглощение энергии системой в результате обмена с окружающей средой, то масса продуктов не равна массе исходных веществ.

Как было выше показано, для химических превращений на практике изменение массы учитывать не следует. Оно становится заметным в ядерных реакциях, сопровождающихся выделением или поглощением энергии на 6—9 порядков больше, чем в химических реакциях (см. гл. 19). В химии это приходится учитывать при вычислении атомных масс. В качестве примера рассмотрим углерод.

По определению атомной единицы массы атомная масса изотопа углерода ^{12}C равна 12; в то же время сумма масс протонов и нейтронов, входящих в состав ядра этого атома, и электронов составляет

$$1,0073 \cdot 6 \text{ (протоны)} + 1,0087 \cdot 6 \text{ (нейтроны)} + 0,00055 \cdot 6 \text{ (электроны)} = 12,099 \text{ а. е. м.}$$

Разница — так называемый дефект массы — возникает из-за того, что в результате реакции $6p + 6n + 6\bar{e} = ^{12}C$ выделяется около 10^{10} кДж/моль энергии.

§ 4. ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА

«Состав любого сложного вещества один и тот же независимо от способа его получения... Химические элементы содержатся в нем в строго определенных, постоянных массовых отношениях». Это формулировка закона, известная по школьному учебнику химии. В вузовском учебнике Б. В. Некрасова закон звучит так: «Каждое химическое соединение имеет вполне определенный и постоянный состав. Как следствие отсюда вытекает, что состав химического соединения не зависит от способа его получения» (см. также § 4 гл. 2).

Приведенные формулировки идентичны и одновременно типичны. При этом под «способами получения» подразумевают и разные исходные вещества, и разные их относительные количества, и разные условия проведения реакций, в частности температуру и давление.

⁷ Как указывалось выше, точность современного эксперимента недостаточна, чтобы эту разность масс измерить.

Прежде чем обсуждать существующие формулировки, следовало бы привести определение употребляемых понятий и в первую очередь «вещество», «химическое соединение». Здесь-то и возникает главная трудность, так как эти понятия в химии не определены! Поэтому попробуем классифицировать вещества путем их выделения из существующего бесконечного (как и все в природе) многообразия с помощью примеров; затем рассмотрим закон постоянства состава в приложении к каждому типу.

Начнем с растворов⁸. Рассмотрим раствор, образованный водой и хлоридом натрия. Является ли этот раствор новым химическим веществом, качественно отличным от его компонентов (H_2O и $NaCl$)? Очевидно, да, так как отрицательный ответ на поставленный вопрос подразумевает, что этот раствор представляет собой *смесь* H_2O и $NaCl$, свойства которой *складываются* из свойств воды и поваренной соли, что, конечно, не так. Одновременно очевидно, что состав и, следовательно, свойства данного вещества — раствора — зависят от относительных количеств взятых веществ. Сказанное справедливо и в отношении твердых растворов. Например, свойства стали отнюдь не сумма свойств образующих ее химических элементов — железа и углерода; содержание же последнего может меняться от 0 до 1,7%. В этом интервале концентраций непрерывно меняются свойства стали; так, с увеличением содержания углерода повышается ее прочность, понижается температура плавления и т. д.; в то же время сталь остается сталью.

Вывод: закон постоянства состава неприменим к жидким и твердым растворам⁹.

Рассмотрим твердые вещества с атомными кристаллическими решетками, как неметаллическими (например, карбид кремния SiC), так и металлических (например, V_2Ta), т. е. такие, в узлах кристаллических решеток которых находятся атомы, связанные так называемыми коллективизированными электронами (см. гл. 7). Пусть мы имеем, скажем, 10^{-7} моль подобного вещества в виде очень маленького монокристалла. Значит ли это, что в таком кристалле SiC (масса его всего 4 мкг) находится точно по 10^{-7} моль атомов кремния и углерода? или в кристалле V_2Ta (массой 30 мкг) на $2 \cdot 10^{-7}$ моль атомов ванадия приходится точно $1 \cdot 10^{-7}$ моль атомов тантала? Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним, что 10^{-7} моль — это около $6 \cdot 10^{16}$ атомов; утвердительный ответ потребовал бы, чтобы числа разных атомов в кристалле совпадали с точностью до 16-го знака, что невероятно в реальных условиях образования кристалла. Таким образом очевидно, что в зависимости от условий получения подобных веществ они будут содержать избыток того или другого ком-

⁸ Определение понятия см. гл. 11.

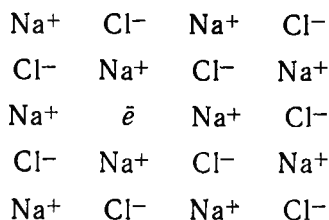
⁹ Газовый раствор, по-видимому, нельзя назвать новым веществом, так как в обычных условиях (в частности, при не очень высоких давлениях) взаимодействие молекул — составных частей системы — столь мало, что им можно пренебречь, и свойства газового раствора складываются из свойств компонентов.

понента. Это отклонение от стехиометрии может быть существенным, как в случае соединения V_2Ta , в котором содержание тантала может изменяться от 31 до 37 ат. % Ta (при стехиометрическом составе $33\frac{1}{3}$ ат. % Ta); оно может быть так мало, что не устанавливается современными средствами и практически не сказывается на свойствах и с ним надо считаться только в теоретическом плане, как в случае SiC; иногда, именно в случае полупроводниковых веществ, учета нестехиометрии требует и практика, когда не химически обнаруживаемые изменения состава сильно изменяют электрические свойства материала, с чем как раз и связана основная трудность технологии получения таких материалов с заданными и воспроизводимыми свойствами.

Итак, вещества с атомными кристаллическими решетками не подчиняются закону постоянства состава теоретически, хотя на практике этот закон может выполняться с очень высокой степенью приближения.

Вышесказанное относится и к ионным кристаллам. Своеобразие вносит требование об электронейтральности вещества. На двух примерах рассмотрим возможность появления избытка в одном случае катионов (NaCl) и в другом — анионов (NiO).

Кристалл хлорида натрия, нагретый в парах металлического натрия, поглощает последний, так что в кристалле отношение Na/Cl становится больше 1 (избыток натрия по отношению к стехиометрическому составу соответствует 10^{16} – 10^{19} дополнительных атомов натрия в 1 см^3 ; это отвечает формуле $Na_{1,000001-1,001}Cl$); при этом кристалл синее и становится электронным полупроводником; его плотность уменьшается. Для объяснения наблюдаемых явлений можно предположить следующий механизм. Адсорбируясь на поверхности кристалла, атом натрия ионизируется и занимает один из нормальных узлов решетки. Одновременно образуется вакансия, т. е. свободный узел кристаллической решетки, где должен был бы находиться ион хлора. Электрон, освобождающийся при ионизации натрия, захватывается этой анионной вакансией; именно он ответствен за изменяющуюся окраску кристалла:



Второй пример. Оксид никеля (II), близкий по составу к стехиометрическому, имеет светло-зеленую окраску и является хорошим изолятором. После нагревания в атмосфере кислорода он приобретает окраску от серой до черной и становится полупроводником. Это явление объясняется аналогично предыдущему случаю. Введение избыточного кислорода сопровождается его

ионизацией; образующийся ион O^{2-} встраивается в решетку, в результате чего возникает катионная вакансия; положительный заряд ($2+$), компенсирующий заряд иона кислорода, фиксируется на двух ионах никеля, которые из состояния Ni^{2+} переходят в состояние Ni^{3+} , что подтверждается химическим анализом. Такого же рода отклонения от стехиометрии характерны для большинства соединений неметаллов с переходными металлами, имеющими несколько степеней окисления, в том числе для оксидов.

Область составов, в которой существует данное химическое соединение, называется областью его гомогенности. Так, область гомогенности упоминавшегося соединения TaV_2 составляет 31—37 ат. % Ta, $NaCl$ — 50,00—50,05 ат. % Na и т. д. Во всех этих случаях стехиометрический состав находится внутри области гомогенности; такие соединения называются дальтонидами в честь Дальтона (см. гл. 2 и 13). Существуют и соединения, стехиометрический состав которых находится вне области гомогенности, иными словами, при стехиометрическом составе они вообще не существуют; такие соединения называются бертоллидами в честь Бертолле (см. гл. 2 и 13). Примером бертоллида может служить оксид железа (II), область гомогенности которого составляет 43—48 ат. % Fe, что отвечает формуле $Fe_{(0,84-0,96)}O$, т. е. состав FeO лежит вне пределов области гомогенности.

Итак, кристаллические вещества атомного и ионного строения не подчиняются закону постоянства состава. Здесь только следует отметить, что нестехиометрический состав таких соединений обеспечивается образованием дефектов — катионных или анионных вакансий в ионных или нейтральных вакансий в атомных решетках.

Перейдем к веществам, построенным из молекул. В качестве примера возьмем воду. В табл. 3.2 приведена плотность дистиллированной воды из различных источников при $4^\circ C$. (Единица массы 1 г была первоначально установлена как масса 1 см³ дистиллированной речной воды при $4^\circ C$.) Чем же объясняются разные свойства (в данном случае плотность, но различаются и другие свойства воды в зависимости от ее происхождения)?

Вода различных источников имеет разный изотопный состав, в основном по содержанию дейтерия. Присутствие тяжелой воды D_2O можно считать примесью к обычной воде и предположить, что в отсутствие этой примеси свойства воды станут независимыми от способа и источника получения. Но вода может содержать и другие примеси. В гл. 8 будет показано, что полностью очистить одно вещество от другого принципиально невоз-

Таблица 3.2

Плотность дистиллированной воды при $4^\circ C$ из различных источников

Источник	Плотность, г/см ³
Снег	0,9999977
Дождь	0,9999990
Реки	1
Океан	1,0000015
Животные	1,0000012
Растения	1,0000017
Кристаллизационная вода минералов	1,0000024

можно, так как такой процесс потребовал бы бесконечной затраты энергии. Следовательно, веществ без примесей не существует.

Когда употребляют понятие «чистое вещество», имеют в виду, конечно, не абсолютно чистое вещество, а вещество определенной степени очистки. Последняя же зависит от способа использования данного вещества или от технических возможностей. В нашей стране существует следующая градация веществ по чистоте: «технической чистоты», «чистый», «чистый для анализа (ЧДА)», «химически чистый (ХЧ)», «спектрально чистый», «особой чистоты». В специальных случаях употребляются и иные марки, например «полупроводниковой чистоты», «фармакопейный» и др. Для каждого вещества количества примесей для каждой категории чистоты устанавливаются отдельно. Наиболее чистые вещества, производимые промышленностью, содержат 10^{-7} — $10^{-8}\%$ примесей.

Химическая природа и количество примесей, очевидно, зависят от способа получения веществ, в частности от исходного состава. Следовательно, *вещество* вода, как и любое другое вещество, имеет переменный состав и в этом смысле не подчиняется закону постоянства состава. В то же время очевидно, что состав *молекул* воды H_2O не зависит от способа получения; для молекул (не веществ!) закон постоянства состава совершенно строг, но одновременно тривиален и не нуждается в обсуждении.

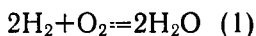
Итак, существует ли закон постоянства состава для веществ? Да. Каким бы способом мы ни получали воду, в ней отношение водорода и кислорода будет равно 2:1 (точно) плюс примеси; каким бы способом мы ни получали поваренную соль, ее состав будет заключен в пределах отношения натрия к хлору 1,000—1,001 плюс примеси, и т. д. Применяя закон постоянства состава, всегда необходимо учитывать существование областей гомогенности соединений и примеси. Исчерпывающий ответ на вопрос, какой именно состав вещества реализуется в тех или иных условиях, дает диаграмма состояния соответствующей химической системы (см. гл. 13).

§ 5. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

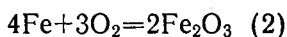
Закон эквивалентов устанавливает количественные соотношения веществ в химических реакциях (см. также § 4 гл. 2). В наиболее простой формулировке он звучит так: «В химической реакции с n эквивалентами одного вещества всегда вступает во взаимодействие n эквивалентов второго и образуется по n эквивалентов каждого продукта». В значительной мере этот закон теперь утратил свое теоретическое значение, которое он имел при становлении атомно-молекулярного учения в химии, и находит применение лишь в химико-аналитической практике, где используются реакции с участием стандартного вещества для определения количеств и (или) концентраций других веществ. В зависимости от класса веществ и типов реакций, в которых они участвуют, эквиваленты веществ определяются по-разному.

Эквивалентом простого вещества, вступающего в какую-либо реакцию, называют такое его количество (в молях атомов или чаще в граммах), которое приходится на единицу валентности соответствующего элемента при образовании им соединения. (Нетрудно убедиться, что вышеприведенной формулировке равнозначна первоначальная: «Эквивалентом элемента называется такое его весовое количество, которое соединяется или вытесняет из соединений 1 весовую часть водорода или 8 весовых частей кислорода».) Так, водород в своих соединениях, как правило, одновалентен и его эквивалент равен 1 моль H, или 1/2 моль H₂, или 1 г; кислород — двухвалентен, его эквивалент — 1/2 моль O, или 1/4 моль O₂, или 8 г; железо может быть двухвалентным, тогда его эквивалент 1/2 моль Fe, или 27,9 г, или трехвалентным, тогда его эквивалент 1/3 моль Fe, или 18,6 г. Видим, что вещество в зависимости от условий может иметь разные эквиваленты.

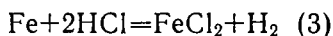
Для иллюстрации закона эквивалентов запишем несколько реакций



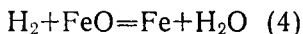
4 экв. 4 экв. 4 экв.



12 экв. 12 экв. 12 экв.



2 экв. 2 экв. 2 экв. 2 экв.



2 экв. 2 экв. 2 экв. 2 экв.

Для кислотно-основных взаимодействий необходимо определить эквиваленты кислоты и основания.

Эквивалент кислоты — такое количество кислоты (в молях или по массе), которое содержит 1 моль ионов водорода, способных замещаться на металл или какой-либо другой катион¹⁰. Так, эквивалент соляной кислоты HCl равен 1 моль, или 36,5 г; фосфорноватистой H₃PO₂, также одноосновной, — 1 моль, или 66 г; серной кислоты, двухосновной, — 1/2 моль, или 49 г; эквивалент пятиосновной трифосфорной кислоты H₅P₃O₁₀ равен 1/5 моль, или 51,6 г и т. д.

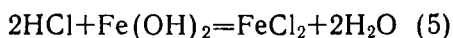
Эквивалент основания — такое количество основания, которое содержит 1 моль гидроксильных групп, способных замещаться на кислотные остатки (или количество основания, способного быть акцептором 1 моль ионов водорода при определении основания по Брэнстеду). Так, эквивалент едкого натра NaOH равен

¹⁰ Эта формулировка соответствует определению кислот по Аррениусу; при использовании определения Брэнстеда (см. гл. 14) эквивалент — количество кислоты, которое является донором 1 моль атомов водорода.

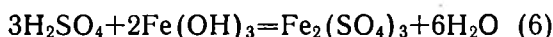
1 моль, или 40 г; гидроксида железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — 1/2 моль, или 44,9 г; гидроксида железа (III) — 1/3 моль, или 35,6 г и т. д.

Для реакций с участием солей, прежде чем определять эквивалент последних, необходимо определить эквивалент иона, которым называется его количество, приходящееся на 1 единицу заряда. Так, эквивалент ионов водорода H^+ — 1 моль, или 1 г; сульфат ионов SO_4^{2-} — 1/2 моль, или 48,0 г и т. д. Эквивалент соли определяется числом эквивалентов катионов (или, что то же, числом эквивалентов анионов), образующих эту соль. Так, хлорид натрия образован одним эквивалентом Na^+ , следовательно, эквивалент этой соли равен 1 моль, или 58,5 г NaCl ; хлорид кальция CaCl_2 содержит 2 эквивалента кальция, следовательно, эквивалент соли — 1/2 моль, или 55,5 г; сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — 6 эквивалентов Fe^{3+} (и столько же SO_4^{2-}), его эквивалент 1/6 моль, или 66,7 г и т. д.

Рассмотрим несколько примеров.



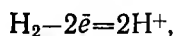
2 экв. 2 экв. 2 экв. 2 экв.



6 экв. 6 экв. 6 экв. 6 экв.

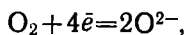
В реакциях (1) и (4) для воды указано, что 1 моль ее содержит 2 эквивалента, а в реакциях (5) и (6) — 1. Здесь проявляется конкретность понятия «эквивалент», зависящего от конкретной реакции (то же наблюдается для железа в реакциях (2) и (3)); без указания реакции понятие «эквивалент» не имеет смысла. Возвращаясь к H_2O , отметим, что в реакциях (1) и (4) это вещество рассматривалось как соединение 2 моль одновалентного водорода с 1 моль двухвалентного кислорода; в реакциях (5) и (6) вода — продукт реакции нейтрализации, т. е. соединение одного одновалентного иона H^+ с одним одновалентным же ионом гидроксид-иона OH^- .

В окислительно-восстановительных реакциях (к ним, очевидно, относятся и все реакции с участием простых веществ) говорят об электрохимическом эквиваленте (подробнее см. гл. 15), которым называют количество вещества, приходящееся на единицу изменения степени окисления или (с учетом записи таких реакций в электронном или электронно-ионном виде) на 1 моль присоединенных или отданных электронов ($6,022 \cdot 10^{23}$, или 96 485 Кл). Так, в реакции (1) для водорода можно написать



2 экв. 2 экв.

и электрохимический эквивалент водорода равен 1/2 моль H_2 , или 1 г. Для кислорода в той же реакции



4 экв. 4 экв.

и электрохимический эквивалент кислорода — $1/4$ моль O_2 , или 8 г.

Как и в других случаях, электрохимический эквивалент данного вещества зависит от реакции, в которую оно вступает. Классическим примером являются реакции с участием перманганата калия (подробнее см. гл. 15): в кислой среде эквивалент $KMnO_4$ равен $1/5$ моль, в нейтральной — $1/3$ и в щелочной — 1 моль.

В аналитической химии широко используется так называемая *нормальность* растворов, которой называется число эквивалентов вещества в 1 л раствора. Нормальная концентрация обозначается так: раствор, содержащий 1 эквивалент в 1 л, — 1 н., содержащий 2 экв/л, — 2 н. и т. д. Удобность такого способа выражения концентрации определяется тем, что для реакции необходимы объемы растворов, обратно пропорциональные их нормальностям. Пусть, например, для нейтрализации V_1 л кислоты с нормальностью N_1 потребовалось V_2 л щелочи с нормальностью N_2 . Тогда в реакцию вступило $N_1 V_1$ эквивалентов кислоты и $N_2 V_2$ эквивалентов щелочи. По закону эквивалентов эти величины равны

$$V_1 N_1 = V_2 N_2,$$

и при известных объемах растворов и концентрации одного из веществ просто вычисляется концентрация второго вещества. То же, очевидно, относится и к другим реакциям, в чем и состоит смысл использования понятия «эквивалент» в настоящее время.

§ 6. ЗАКОН АВОГАДРО

Современная формулировка закона Авогадро (см. также § 4 гл. 2) звучит так: «В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится равное число молекул». Закон был получен как результат изучения объемных соотношений газообразных веществ в химических реакциях. Следствием закона является утверждение, что при одинаковых условиях моль¹¹ любого газа занимает один и тот же объем, который, как показывает эксперимент, приблизительно равен 22,4 л при нормальных условиях¹², которыми называются температура $0^\circ C$ (273,15 K) и давление 1 атмосфера (101 325 Па). В табл. 3.3 приведены молярные объемы некоторых часто встречающихся газов.

Таблица показывает, что действительно закон Авогадро выполняется, хотя и приближенно, причем молярный объем некоторых газов довольно сильно отличается от числа 22,4. В общем это должно быть понятно: равные количества (числа молекул)

¹¹ Напомним, что моль любого вещества, состоящего из молекул, содержит число Авогадро молекул $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$.

¹² Нормальные условия часто обозначаются н. у.

разных газов должны занимать *разный* объем. Пояснения требует тот факт, что эти объемы все-таки близки, о чем подробно говорится в § 6 гл. 7.

Важным следствием закона Авогадро, имеющим значение и в настоящее время, является то, что отношение плотности d двух газов (т. е. масс единицы объема) равно отношению их молекулярных масс M_r (так как количества молекул в одинаковых объемах одинаковы):

Таблица 3.3

Молярный объем газов при н. у.

Газ	V_M , л	Газ	V_M , л
H ₂	22,428	O ₂	22,392
He	22,424	Ar	22,394
NH ₃	22,089	CO ₂	22,261
N ₂	22,400	HCl	22,253
CO	22,408	Xe	22,441

$$d'/d'' = M_r'/M_r''.$$

Отсюда, зная отношение плотностей (или относительную плотность) и молекулярную массу одного из газов, легко вычислить молекулярную

массу другого газа, причем необходимый эксперимент сравнительно несложен: надо просто определить плотность неизвестного газа, т. е. массу какого-либо его объема, и затем сравнить с плотностью любого известного газа.

СТРОЕНИЕ АТОМА

Учение о строении атома прошло три этапа развития. Первый — натурфилософские представления об атомном строении материи, носившие *мировоззренческий характер*; второй — *химическая гипотеза* об атоме как наименьшей частице химического элемента, опирающаяся на экспериментально установленные законы о количественных соотношениях веществ в химических реакциях; третий — *физические модели*, описывающие сложность строения атома и позволяющие в той или иной степени рассчитывать его свойства.

§ 1. АТОМНАЯ ГИПОТЕЗА

Когда именно возникло представление о дискретном строении материи, неизвестно. Основателями атомного учения, учения о существовании некоторых далее неделимых частиц, комбинацией которых образована вся материя, считаются древнегреческие ученые-философы Левкипп (V в. до н. э.) и его ученик Демокрит (470—357 г. до н. э.), превратившие в стройное учение взгляды своих предшественников, разрабатывавших различные аспекты атомных представлений. Термин «атом» (неделимый) ввел Демокрит для обозначения мельчайших частиц материи, различающихся размером (следовательно, и массой) и формой.

В работах Эпикура (341—270 г. до н. э.) и древнеримского поэта и философа-материалиста Тита Лукреция Кара (около 95—55 г. до н. э.) натурфилософское учение об атомах достигло своего завершения.

Для большинства же философов во главе с Аристотелем (см. гл. 2) понятие о неизменных частицах-атомах, о свойствах веществ как суммах свойств атомов без появления нового качества было совершенно неприемлемо: оно не могло объяснить взаимных превращений веществ. Поэтому атомное учение не могло быть принято и практиками-экспериментаторами, в частности алхимиками, которые наблюдали возникновение качественно иных веществ по сравнению с исходными, вступившими во взаимодействие между собой или подвергшимися какому-либо внешнему воздействию. Развитию атомной теории в средние века препятствовала и канонизация католической церковью учения Аристотеля.

Однако развитие науки, главным образом становление научной химии, потребовало возврата, конечно на новом уровне, к атомной гипотезе.

В работах основателей научной химии (Парацельса, Бойля и др.) развиваются представления об атомах как наименьших частицах *химического элемента*. Происходит диалектическое объединение учения об атомах Демокрита и учения об элементах-стихиях Аристотеля в атомно-молекулярной теории строения вещества. Заслуга окончательного утверждения атомистических представлений в химии (в том числе и введение в химический язык самого термина «атом») принадлежит Дальтону (§ 4 гл. 2).

В химии, затем в физике под атомами стали понимать наименьшие количества химических элементов, различающиеся массами и, возможно, формой. Благодаря работам главным образом Берцелиуса стали известны атомные массы различных элементов, которые и начали использоваться в расчетах химических процессов. Вопрос о строении самих атомов не ставился.

§ 2. СЛОЖНОСТЬ СТРОЕНИЯ АТОМА. ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ

К концу прошлого века стало ясно, что атомы имеют сложное строение. Изучение прохождения электрического тока через растворы (законы Фарадея) и газы; открытие канальных (1886) и катодных (1896) лучей, первые из которых представляли поток положительно заряженных ионов, а вторые — электронов¹, появившихся между электродами при пониженном давлении газа; доказательство существования электрона (Дж. Дж. Томсон, 1897) и измерение его характеристик (заряда, массы); явление радиоактивности (А. Беккерель, 1896) и некоторые другие результаты исследования вещества несомненно доказывали, что вещество в своем составе, следовательно в составе атомов, содержит разномыменно заряженные частицы.

В 1902 г. В. Томсон (лорд Кельвин) выдвинул первую гипотезу строения атома, которая была развита в работах Дж. Дж. Томсона (его первая публикация относится к 1904 г.). Согласно модели В. Томсона и Дж. Томсона, заряд и масса атома равномерно распределены по объему сферы диаметром порядка 1 А. (Это обычная единица измерения межатомных расстояний в веществе, равная 10^{-10} м. По системе СИ применяется единица 1 нм = 10 А). Электроны представлялись как бы вкрапленными в эту сферу, подобно изюму в пудинге, вследствие чего такую модель часто называли моделью «пудинга с изюмом». Дж. Дж. Томсон исследовал возможные равновесные распределения электронов в атоме и пришел к выводу, что можно ожидать периодичности некоторых атомных свойств, которая качественно совпадала с результатами имевшихся наблюдений.

Вторая гипотеза, опубликованная в 1903 г., принадлежит немецкому ученому Ф. Ленарду (1862—1947). При исследовании катодных лучей, их относительно высокой проникающей способности он пришел к выводу, что, во-первых, атомы различных веществ построены из различного числа составляющих одного и того же типа, которые он назвал динамидами, и, во-вторых, объем динамид составляет лишь ничтожно малую часть (порядка 10^{-12}) объема всего атома. По Ленарду, динамида может представлять собой тесное объединение электро-

¹ Термин «электрон» предложил английский ученый Д. Стоней (1826—1911) в 1891 г. для наименьшего, единичного количества электричества.

ка с положительно заряженным телом, обладающим значительно большей массой, чем электрон.

Третья модель была разработана в 1904 г. японским физиком Х. Нагаокой (1865—1950). Вкратце сущность идеи Нагаоки заключалась в том, что атом он представлял в виде массивного положительного заряда, вокруг которого по окружности через определенные интервалы располагаются электроны в некоторой аналогии с кольцами Сатурна. Он предположил, что малые колебания электронов относительно положений равновесия вызывают оптическое излучение, и получил качественное и частично даже количественное согласие с наблюдаемыми свойствами оптических спектров.

Первые экспериментальные структурные данные были получены в работах Э. Резерфорда (1871—1937) по рассеянию α -частиц тонкими металлическими фольгами. Характер этого рассеяния мог быть объяснен только в предположении, что практически вся масса атома сосредоточена в положительно заряженном ядре. В 1911 г. Резерфорд предложил планетарную модель строения атома: вокруг массивного и маленького положительно заряженного ядра (его объем составляет $\sim 10^{-15}$ объема атома) по некоторым орбитам вращаются электроны, нейтрализующие ядерный заряд. Из этих же опытов мог быть вычислен и заряд ядра. Так, в экспериментах с платиновой, серебряной и медной фольгами для зарядов ядер были получены значения (в единицах заряда электрона) 77,4; 46,3 и 29,3 соответственно. Порядковые номера названных элементов в периодической системе 78, 47 и 29. Ясно, что заряд ядра равен атомному номеру элемента. Этой же величине должно равняться число электронов в атоме вследствие электронейтральности последнего.

Существование атома Резерфорда противоречило законам электродинамики, согласно которым вращающийся вокруг ядра электрон, т. е. отрицательный заряд, движущийся ускоренно в электрическом поле ядра, должен излучать электромагнитные волны, следовательно терять энергию и непрерывно приближаться к ядру.

Первая теория строения атома принадлежит великому датскому физiku Н. Бору (1885—1962), разработавшему модель строения атома водорода и водородоподобных, т. е. одноэлектронных, атомов.

§ 3. ТЕОРИЯ БОРА

Экспериментальным обоснованием теории строения атома служат данные о спектрах электромагнитного излучения или поглощения атомами химических элементов. Эти спектры представляют собой характерные для каждого элемента наборы длин волн (линий) электромагнитного излучения, испускаемого (эмиттируемого) атомами при изменениях их энергетического состояния. Существование линейчатого (а не непрерывного) эмиссионного спектра свидетельствует о том, что атом может находиться не в любых, а лишь в некоторых определенных энергетических состояниях. Разность энергий каждой пары этих состояний, специфичная для ато-

мов каждого химического элемента, определяет возможные энергии переходов и, следовательно, длин волн электромагнитного излучения.

Энергия квантов электромагнитного излучения E , как было установлено в 1900 г. М. Планком (1858—1947), связана с частотой ν или длиной волны λ излучения уравнением

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}, \quad (4.1)$$

где $h = (6,626176 \pm 0,000036) \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка (квант действия, см. ниже) и $c = 299792458 \pm 1$ м·с⁻¹ — скорость света в вакууме. Уравнение (4.1) показывает, что частота излучения тем больше, а длина волны тем меньше, чем больше энергия квантов, чем больше разность энергетических состояний, переход между которыми обусловил излучение.

Рассматривая изменение энергии, или энергетического состояния системы, подобной атому, т. е. состоящей из взаимодействующих тел, сильно различающихся по массе, говорят об изменении энергетического состояния более легкого тела. Так, в случае атома, состоящего из ядра и движущегося вокруг него электрона, масса которого почти в 2000 раз меньше, энергетическое изменение атома рассматривают как изменение энергии электрона, говорят о переходе электрона с одного энергетического уровня на другой.

Планетарная модель атома Резерфорда, экспериментально наблюдаемый линейчатый характер атомных эмиссионных спектров, квантованность (согласно Планку и Эйнштейну) электромагнитного излучения легли в основу теории строения атома, которую предложил Бор в 1913 г.

Бор постулировал существование стационарных круговых орбит, двигаясь по которым вокруг ядра, электрон не излучает энергии. Переход с одной орбиты на другую сопровождается испусканием (при переходе с более высокой орбиты на более низкую, близкую к ядру) или поглощением (при обратном переходе) кванта электромагнитного излучения, энергия которого определяется разностью энергий соответствующих орбит.

Основной характеристикой движения электрона на стационарной орбите служит его *момент количества движения*, которым называется векторное произведение его скорости v на радиус-вектор орбиты r , умноженное на массу электрона m_e :

$$\vec{L} = \vec{v} \cdot \vec{r} \cdot m_e. \quad (4.2)$$

Момент количества движения имеет размерность кг·м²·с⁻¹. Эту же размерность имеет и физическая характеристика взаимодействия движущихся тел — *действие*, которым называется произведение изменения энергии тела на время этого изменения: Дж·с = кг·м²·с⁻¹. Как было показано Планком, существует элементарное количество, квант действия $h/2\pi = \hbar$; величина дейст-

вия, сопровождаемого изменением энергетического состояния тела, может быть лишь целым кратным $^2 \hbar$.

Исходя из этого Бор *постулировал*, что момент количества движения электрона, движущегося по стационарной орбите, может быть лишь целым кратным кванта действия:

$$m_e v r = n \hbar, \quad (4.3)$$

здесь, таким образом, n — целое число. Наименьшим моментом количества движения обладает электрон на 1-й орбите (он, очевидно, равен \hbar); это основное состояние атома — минимум энергии. При возбуждении атома (действием высокой температуры, электромагнитным облучением и т. д.) электрон может переходить на энергетически более высокие орбиты. Такие состояния атома называются возбужденными; в них атом может находиться лишь незначительное время (порядка 10^{-8} с), а затем, излучив избыточную энергию, он возвращается в основное состояние.

В формуле (4.3) две величины — скорость электрона v и радиус его орбиты r — характеризуют состояние электрона в атоме. Для их вычисления напишем второе уравнение, приравняв действующие на электрон центробежную силу ($m_e v^2/r$) и силу кулоновского притяжения его противоположно заряженным ядром с зарядом Ze ($e^2 Z/r^2 \cdot 4\pi\epsilon_0$):

$$m_e v^2 = Z e^2 / 4\pi\epsilon_0 \cdot r. \quad (4.4)$$

Решив уравнения (4.3) и (4.4) относительно r , получаем для радиуса стационарной боровской орбиты электрона

$$r = n^2 \epsilon_0 \hbar^2 / \pi m_e e^2 Z. \quad (4.5)$$

После подстановки численных значений констант (e — заряд электрона, равный $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; m_e — масса покоящегося электрона, равная $0,911 \cdot 10^{-30}$ кг = $0,000549$ а. е. м.; ϵ_0 — электрическая постоянная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл $^2 \cdot$ Н $^{-1} \cdot$ м $^{-2}$) имеем для радиуса орбиты электрона в одноэлектронном атоме

$$r = 0,53 n^2 / Z \text{ \AA}.$$

Для водорода ($Z=1$) наименьший радиус (радиус первой орбиты, так называемый боровский радиус, который принимается за единицу длины в атомной системе единиц³) равен $0,53 \text{ \AA}$, радиус второй орбиты — $2,12 \text{ \AA}$ и т. д.

Важнейшей характеристикой системы является ее энергия. Выше уже говорилось, что энергетическое состояние атома ожо-

² Константы h и \hbar обе называются константами Планка; часто обе называются квантом действия; иногда \hbar называют квантом момента количества движения, а также константой Дирака.

³ В этой системе (системе Хартри) единицей электрического заряда служит заряд электрона, единицей массы — масса электрона, единицей энергии — потенциальная энергия электрона в атоме водорода на первой боровской орбите — $27,2$ эВ и т. д.

дествляется с энергетическим состоянием, энергией его электронов. В боровском атоме энергия электрона

$$E = E_{\text{кинет}} + E_{\text{потенц}} = \frac{m_e v^2}{2} + \left(-\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} \right).$$

Из уравнения (4.4) видно, что кинетическая энергия электрона численно равна половине потенциальной, следовательно, полная энергия электрона равна кинетической с противоположным знаком; с учетом значения r из (4.5) получаем

$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{e^4 m_e Z^2}{8h^2 \epsilon_0^2} = -13,7 \frac{Z}{n^2} \text{ эВ.} \quad (4.6)$$

Следовательно, минимальная энергия электрона в атоме водорода, соответствующая его основному состоянию (т. е. электрона, находящегося на первой орбите), равна $-13,6$ эВ, на второй $-3,4$, на третьей $-1,5$ и т. д., и на бесконечном расстоянии от ядра энергия его взаимодействия с электроном, очевидно, равна нулю (рис. 4.1).

Знание возможных энергетических состояний электрона, или его энергетических уровней, позволяет рассчитать длины волн электромагнитного излучения, которое возникает при изменении энергетического состояния электрона, или, что то же, при переходе электрона с одного уровня на другой. Таким образом, энергия кванта излучения

$$h\nu = E_{n(\text{II})} - E_{n(\text{I})}, \quad (4.7)$$

где $E_{n(\text{I})}$ — энергия уровня номера $n(\text{I})$ и $E_{n(\text{II})}$ — $n(\text{II})$. Как видно из рис. 4.1, например, при переходе электрона со второго уровня ($n(\text{II})=2$) на первый ($n(\text{I})=1$) энергия кванта равна $10,2$ эВ, с четвертого ($n(\text{II})=4$) на второй ($n(\text{I})=2$) — $2,6$ эВ и т. д.

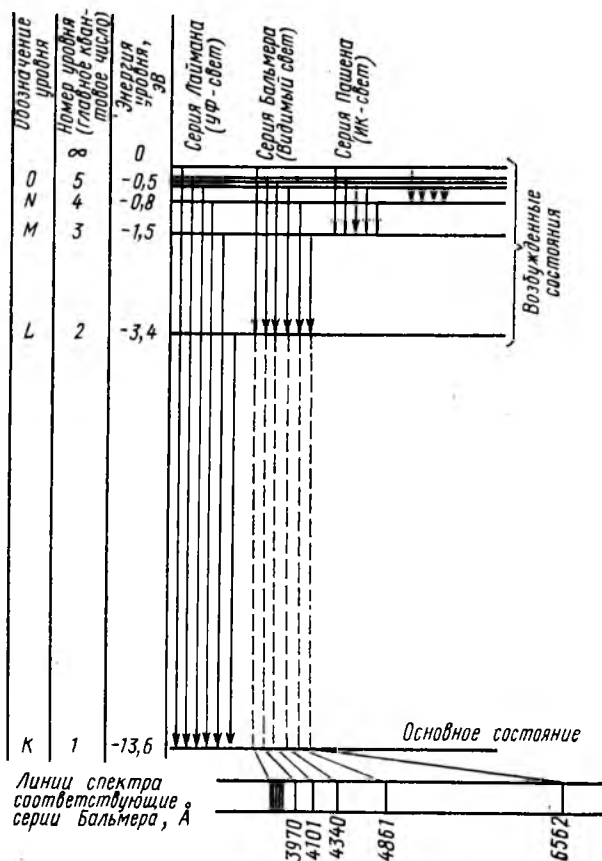
Соответствующие таким переходам длины волн электромагнитного излучения (положение линий в эмиссионном спектре атома) можно вычислить по формуле (4.7) с использованием (4.1) и (4.6):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \frac{1}{hc} (E_{n(\text{II})} - E_{n(\text{I})}) = \frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n(\text{I})^2} - \frac{1}{n(\text{II})^2} \right) = \\ &= R_\infty \left(\frac{1}{n(\text{I})^2} - \frac{1}{n(\text{II})^2} \right). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Здесь $n(\text{I})$ обозначает номер более низкого уровня, а $n(\text{II})$ — более высокого. Таким образом, $n(\text{I}) \geq 1$ и $n(\text{II}) > n(\text{I})$.

При переходе электронов с более высоких уровней на первый ($n(\text{I})=1$) возникает серия спектральных линий, расположенная в ультрафиолетовой части спектра, — серия Лаймана. При переходе на второй уровень ($n(\text{I})=2$) возникает серия Бальмера, первые четыре линии которой лежат в видимой области (остальные — в ультрафиолетовой). При $n(\text{I}) \geq 3$ излучение происходит в инфракрасной части (см. рис. 4.1).

Коэффициент R_∞ (называемый постоянной Ридберга, получившего эмпирически уравнение (4.8) в 1890 г.), очевидно, может быть вычислен из известных величин e , m_e , h и c ; спектр водорода, таким образом, может быть рассчитан теоретически. В табл. 4.1 сопоставлены результаты расчета первых пяти линий серии Бальмера по теории Бора с экспериментальными результатами.



4.1. Схема энергетических уровней в атоме водорода и возникновение спектральных линий и серий

Замечательное совпадение вычисленных и действительных длин волн излучения водорода, казалось бы, полностью подтверждало теорию Бора. Однако точность измерения спектральных линий в 0,001% является обычной, а во многих исследованиях она значительно выше. Это значит, что различия длин волн в табл. 4.1 существенно превышают ошибки эксперимента. Некоторое улучшение сходимости расчетных и экспериментальных результатов

было получено при учете того, что на самом деле электрон вращается не вокруг ядра, а вместе с последним вращается вокруг общего центра тяжести⁴.

Теория Бора оказалась неспособной объяснить сложность атомных спектров многоэлектронных атомов; большое число линий требует существования добавочных уровней энергии, которые, согласно Зоммерфельду, могут появиться, если предположить эл-

Таблица 4.1

Длины волн серии Бальмера (Å)

n (II)	3	4	5	6	7
Вычислено	6561	4860	4339	4101	3969
Измерено	6562	4861	4340	4101	3970

липтичность некоторых орбит. Тем не менее простая модель электрона, движущегося по круговой или эллиптической орбите вокруг ядра, стала неадекватной результатам экспериментальных измерений.

§ 4. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ⁵

Изучение законов природы началось с изучения объектов и явлений, определяемых масштабами, которые воспринимаются человеческими органами чувств. Примером первых установленных законов движения материальных объектов были законы Г. Галилея (1564—1642) и И. Ньютона (1643—1727).

Расширение исследований в область скоростей, приближающихся к скорости света, потребовало видоизменения уравнений Ньютона для учета зависимости массы тела и масштаба времени от скорости движения (преобразования Лоренца). При изучении движения тел с малыми массами порядка масс элементарных частиц оказалось необходимым учитывать *волновой* характер их движения.

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль (р. 1892) выдвинул гипотезу-постулат, который подтверждается всей современной научной практикой, о связи импульса p движущегося материаль-

⁴ Тем самым положение линии в спектре должно зависеть от массы не только электрона (уравнения теории Бора), но и ядра. В 1931 г. именно по изменению положения линий в спектре водорода было обнаружено существование «тяжелого водорода» — дейтерия.

⁵ Квантовая механика (волновая механика) — теория, устанавливающая способ описания и законы движения микрочастиц в заданных внешних полях.

ного объекта (т. е. его массы m и скорости v) с длиной волны λ , представляющей волновой характер его движения,

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (4.9)$$

где h — постоянная Планка.

Уравнение де Бройля может быть получено по следующей аналогии с электромагнитным излучением.

Согласно Эйнштейну, для любого материального объекта

$$E = mc^2. \quad (4.10)$$

Для фотонов — квантов электромагнитного излучения выполняется соотношение Планка (4.1). Следовательно,

$$\begin{aligned} h \frac{c}{\lambda} &= mc^2, \\ \lambda &= \frac{h}{mc}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Уравнение де Бройля, как видно из сравнения (4.9) и (4.11), — обобщение последнего на любое материальное тело.

Применив уравнение де Бройля к движению электрона в атоме, австрийский физик-теоретик Э. Шредингер (1887—1961) в 1926 г. сформулировал основное уравнение волновой механики, названное его именем:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e \psi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U = E.$$

Здесь x , y и z — декартовы координаты электрона, движущегося в поле ядра; $U = e^2 Z / 4\pi\epsilon_0 r$ — его потенциальная и E — полная энергия; ψ — волновая функция, описывающая движение электрона. Само уравнение просто обозначает, что сумма кинетической энергии электрона (первый член) и потенциальной (второй) равна полной.

Уравнение Шредингера, как всякое дифференциальное уравнение, имеет бесконечное множество решений. Но физический смысл имеют лишь некоторые из них, отвечающие требованиям к волновой функции, которая описывает движение материального электрона в определенной области пространства вблизи ядра атома: быть конечной, однозначной, непрерывной и обращаться в нуль на бесконечном расстоянии от ядра.

Следовательно, возможные состояния электрона в атоме описываются дискретным набором волновых функций — решений уравнения Шредингера $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ (которые называются орбиталями⁶) с соответствующими дискретными возможными значениями энергии электрона E_1, E_2, E_3, \dots . Электрон, таким обра-

⁶ В отличие от боровских орбит-траекторий.

зом, может иметь не любую энергию, а лишь те ее значения, которые соответствуют решениям уравнения Шредингера; он может находиться лишь на определенных орбиталях.

Описание движения электрона с помощью волновой функции вовсе не означает какой-то «корпускулярно-волновой дуализм электрона». Электрон — это частица вполне определенных⁷ размеров. Его волновая характеристика — это характеристика его *движения*, его локализации в том или ином месте пространства. Колеблется не электрон, а *вероятность* его нахождения. Иными словами, распространение электронной волны — это изменение вероятности появления электрона на фронте этой волны. Сама эта вероятность равна квадрату модуля значения волновой функции⁸ $|\psi|^2$, т. е. ее амплитуды⁹, в рассматриваемой точке с координатами x , y и z . Точнее, величина $|\psi|^2$ — *плотность вероятности*, а сама вероятность — это произведение плотности вероятности нахождения электрона на объем рассматриваемого пространства. Так, вероятность нахождения электрона вблизи точки с координатами x , y , z в объеме $dV = dx \cdot dy \cdot dz$, заключенном между координатами x и $(x+dx)$, y и $(y+dy)$, z и $(z+dz)$, равна $|\psi|^2 \cdot dV$.

Следствием волнового характера движения электрона в атоме, т. е. в некоторой определенной области пространства, является квантованность характеристик этого движения.

Довольно грубую, но наглядную аналогию представляет собой квантованность колебаний закрепленной на своих концах струны (рис. 4.2). Видно, что возможны лишь такие колебания струны, длины волн которых λ укладываются *целое* число раз n в удвоенную длину струны $2l$:

$$\lambda = 2l/n \text{ или } n\lambda = 2l.$$

⁷ В современном естествознании никакая величина не считается определенной, пока не указан способ ее определения, измерения. Так, «классический» радиус электрона определяется как половина расстояния между двумя элементарными зарядами, на котором потенциальная энергия их электростатического взаимодействия становится равной собственной энергии электрона, определяемой формулой Эйнштейна (4.10); этот радиус равен $1,4 \cdot 10^{-5}$ А. Самым малым размером, характеризующим тело, можно назвать его *гравитационный радиус*, т. е. половину расстояния, на котором сила гравитации такова, что работа, требуемая для разведения двух одинаковых тел на бесконечное расстояние, равна собственной энергии тел mc^2 ; при вычислении гравитационного радиуса предполагают, что масса тела сосредоточена в геометрической точке. Гравитационный радиус электрона равен $1,3 \cdot 10^{-47}$ А. (Для сравнения, гравитационный радиус Солнца равен приблизительно 3 км, Земли — ~ 1 см.)

⁸ В общем случае, ψ — комплексная функция, а вероятность — действительная величина; поэтому последняя равна произведению функции ψ на комплексно ей сопряженную функцию ψ^* : $|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*$.

⁹ Здесь можно провести некоторую аналогию с фотонной теорией света, где устанавливается связь между плотностью фотонов (числом фотонов в единице объема) и интенсивностью света: высокая интенсивность означает большое число фотонов в единице объема. В то же время в волновой теории света интенсивность измеряется как квадрат амплитуды колебания электромагнитной волны: высокая интенсивность означает большую амплитуду. Отсюда появляется связь между вероятностью нахождения частицы в данном месте пространства и величиной волновой функции, описывающей ее движение.

Продолжая аналогию, можно написать для волны движения электрона, вращающегося вокруг ядра на расстоянии r ,

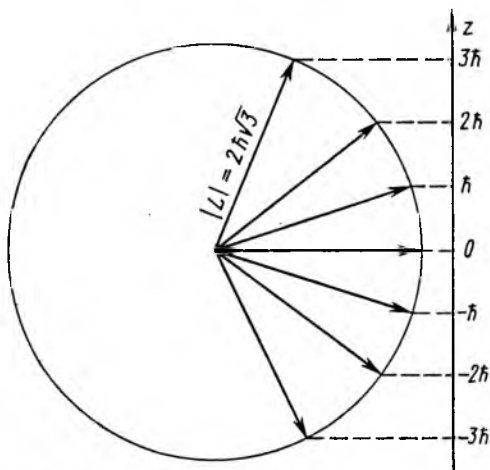
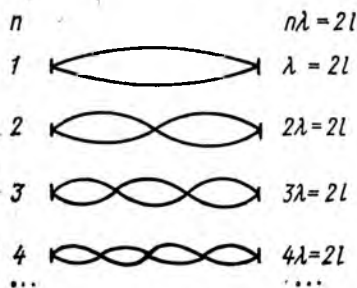
$$n\lambda = 2\pi r$$

и с учетом уравнения де Бройля (4.9):

$$n \frac{h}{m_e v} = 2\pi r, \quad m_e v r = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

постулированное Бором уравнение (4.3), полученное здесь как следствие волнового характера движения электрона.

Квантованный характер движения электрона проявляется в появлении некоторых целочисленных параметров в выражениях для волновых функций — решениях уравнения Шредингера, назы-



ваемых квантовыми числами: n — главное квантовое число, которое может принимать значения $1, 2, 3, \dots$; l — орбитальное квантовое число, которое может иметь значения $0, 1, 2, \dots, (n-1)$; m_l — магнитное квантовое число с набором значений $-l, (-l+1), \dots, 0, 1, 2, \dots, l$.

При записи уравнения Шредингера в полярных координатах с центром на ядре атома его решения — ψ -функции — можно представить как произведение трех функций, каждая из которых зависит только от одной координаты: $R(r)$, зависящей от r — расстояния электрона до ядра, $\Theta(\theta)$, зависящей от широтного угла θ (с осью z) и $\Phi(\varphi)$ — функции азимутального угла φ (с осью x в плоскости xy):

$$\psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi).$$

Для водородоподобного атома, т. е. состоящего из ядра заряда Z и одного электрона, эти составляющие имеют вид

$$R = \sqrt{\frac{4(n-l-1)! Z^3}{[(n+l)!]^3 n^4 a_0^3}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l e^{-2r/na_0} \cdot L,$$

$$Q = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!}} \sin^{|m_l|} \theta \cdot P,$$

$$\Phi = \frac{e^{im_l\varphi}}{\sqrt{2\pi}}.$$

Здесь $a_0=0,53$ — постоянная, называемая радиусом Бора (см. с. 47), P — номинал Лягерра и L — полином Лежандра, некоторые значения которых приведены в табл. 4.2 и 4.3, $i = \sqrt{-1}$.

Таблица 4.2

Значения номинала Лягерра для некоторых орбиталей

Орбиталь	n	1	2	2	3	3	4
	l	0	0	1	1	2	3
L	—1	$\left(\frac{2Zr}{a_0} - 4\right)$	—6	$\left(\frac{16Zr}{a_0} - 96\right)$	—120	—5040	

Таблица 4.3

Значения полинома Лежандра для различных l и m_l

l	0	1	1	2	2	2	3
m_l	0	1, —1	0	2, —2	1, —1	0	3, —3
P	1	1	$\cos \theta$	3	$3\cos \theta$	$1/2(3\cos^2\theta - 1)$	15

Анализ подфакториальных выражений в вышеприведенных уравнениях указывает на возможные значения квантовых чисел: l — любое целое положительное число, в том числе 0, n — любое целочисленное значение на единицу больше l и m_l — любое целое число от $-l$ до $+l$.

Физический смысл квантовых чисел проявляется при рассмотрении энергетических состояний электрона в атоме.

Главное квантовое число n , по существу, эквивалентно квантовому числу n в теории Бора; оно в основном определяет энергию электрона на данной орбитали и качественно размеры области пространства вблизи ядра, где движется электрон. Орбитали с одинаковыми n называются оболочками и имеют следующие обозначения (введенные в рентгеновской спектроскопии):

n	1	2	3	4	...
Оболочка	K	L	M	N	...

Орбитальное квантовое число l определяет орбитальный момент количества движения электрона \vec{L} :

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (4.12)$$

Так как l может принимать значения $0, 1, 2, \dots$, то орбитальный момент может равняться $0, \hbar\sqrt{2}, \hbar\sqrt{6}, \dots$. Величина $|\vec{L}|$ оказывается, таким образом, не целым кратным \hbar . Это видимое противоречие с постулатом Планка об элементарности, неделимости кванта действия \hbar (см. с. 46) снимается, если учесть неразрывность определяемой величины со способом ее определения, о чем говорилось в сноске на с. 52. Любой вектор, в том числе, естественно, и \vec{L} , в пространстве определяется через его проекции на выбранную ось координат (и угол с этой осью); именно эти проекции и квантуются, т. е. именно они оказываются целыми кратными \hbar . Рис. 4.3 поясняет сказанное.

Орбитали с различными l имеют следующие обозначения (также пришедшие из спектроскопии):

l	0	1	2	3	4	...
Орбиталь	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	...

Равенство нулю орбитального момента для электрона на *s*-орбитали ($l=0$) вовсе не означает неподвижности этого электрона, но лишь то, что с одинаковой вероятностью он движется по направлению к ядру и от ядра.

Из рис. 4.3 видно, что орбитальные моменты всех орбиталей, кроме *s*, могут иметь по несколько проекций на выбранную ось координат, которые отвечают правилам квантования. Тем самым определяется число возможных направлений вектора момента в пространстве, т. е. число орбиталей с данным l :

l	0	1	2	3	...
Орбиталь	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	...
Число орбиталей	1	3	5	7	...

Различаясь лишь пространственной ориентировкой, орбитали с одинаковыми l не различаются по энергетическим состояниям электронов на них и называются поэтому вырожденными. Положение меняется, если атом находится во внешнем магнитном поле. Тогда направления в пространстве становятся различимыми и энергетические состояния электронов с одинаковым l , но разным направлением вектора момента количества движения также различаются. Сказанное не относится к *s*-орбитали с $l=0$ и, следовательно, единственной нулевой проекцией на любую ось.

Пусть на рис. 4.3 ось z совпадает с направлением внешнего магнитного поля. Тогда для *p*-орбиталей ($l=1, |\vec{L}| = \hbar\sqrt{2}$) проекции углового момента на направление поля могут принимать значения $-\hbar, 0, +\hbar$; для *d*-орбиталей ($l=2, |\vec{L}| = \hbar\sqrt{6}$) — $-\hbar, 0, +\hbar, 2\hbar$.

— \hbar , 0, \hbar , $2\hbar$; для f -орбиталей ($l=3$, $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{12}$) — $3\hbar$, $-2\hbar$, $-\hbar$, 0, \hbar , $2\hbar$, $3\hbar$ и т. д., в общем случае они могут равняться $m_l\hbar$, где m_l может принимать значения между $-l$ и $+l$ и называется *магнитным квантовым числом*, так как определяет изменение энергетического состояния электрона под воздействием магнитного поля.

В заключение отметим, что квантовая механика не дает столь наглядного описания движения электронов в атоме, как это сделал Бор. Однако свойства атомов, поддающиеся измерениям, точно описываются квантовомеханическими уравнениями. Эти свойства включают, в частности, среднее и наиболее вероятное расстояние электрона от ядра в данном квантовом состоянии, а также среднюю скорость движения электрона. Установлено, что наиболее вероятное расстояние до ядра и средняя квадратичная скорость электрона точно соответствуют получаемым в теории Бора (поэтому и используется в качестве единицы расстояний «боровский радиус a_0 »). Момент количества движения, однако, отличается (сравним соответствующие выражения (4.3) и (4.12)).

§ 5. АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

Набор трех квантовых чисел n , l и m_l характеризует определенную орбиталь Ψ_{nlm_l} . В табл. 4.4 приведены некоторые волновые функции для одноэлектронного атома с зарядом ядра Z в полярных координатах, в которых r — расстояние до ядра, θ — угол с осью z , φ — угол с осью x в плоскости, перпендикулярной оси z , $a_0=1$ — боровский радиус. Эти функции представлены (в атомной системе единиц) в виде двух сомножителей, один из которых зависит только от r — расстояния до ядра, а второй — от углов θ и φ ; таким образом, сама волновая функция — произведение этих сомножителей (радиального и углового).

Обозначения различных орбиталей ясны из таблицы. Индексы (справа внизу) при буквенном обозначении орбитали указывают оси декартовых координат, вдоль которых функция имеет максимальное значение.

Как видно из таблицы, волновые функции, описывающие s -орбитали, сферически симметричны относительно ядра, так как не зависят от углов θ и φ , т. е. они изменяются только с изменением радиального расстояния r . На рис. 4.4 приведены графики этих функций и их квадратов, так как именно последние определяют вероятность найти электрон в данном месте пространства. Но большее значение имеет так называемая *радиальная плотность вероятности*, которая показывает вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра вообще, а не только по выбранному направлению; она получается умножением плотности вероятности на поверхность соответствующей сферы радиуса r : $4\pi r^2 |\psi|^2$. Графики последних для s -орбиталей также показаны на рис. 4.4.

Общим для всех s -орбиталей является отсутствие зависимости от направления в пространстве, т. е. сферическая симметрия. Отличным — наличие нулевых значений (узловых сферических поверхностей) для орбиталей с $n > 1$; орбиталь $2s$ имеет одну узловую поверхность при $r = 2a_0$, $3s$ — две. В общем случае число узловых поверхностей у s -орбиталей равно $(n - 1)$. Отметим, что в различных частях пространства, на различных расстояниях от

Таблица 4.4

Волновые функции $\Psi_{n/l/m_l}$ одноэлектронного атома

Орбиталь	Волновая функция	Радиальная часть	Угловая часть
$1s$	Ψ_{100}	$2Z^{3/2} e^{-Zr}$	$1/2 \sqrt{\pi}$
$2s$	Ψ_{200}	$1/2 \sqrt{2} Z^{3/2} (2 - Zr) e^{-Zr/2}$	То же
$2p_x$	*	$1/2 \sqrt{6} Z^{5/2} r e^{-Zr/2}$	$3/2 \sqrt{\pi} \sin \theta \cos \varphi$
$2p_y$	*	То же	$3/2 \sqrt{\pi} \sin \theta \sin \varphi$
$2p_z$	Ψ_{210}	То же	$3/2 \sqrt{\pi} \cos \theta$
$3s$	Ψ_{300}	$2/81 \sqrt{3} Z^{3/2} (27 - 18Zr + 2Z^2 r^2) e^{-Zr/3}$	$1/2 \sqrt{\pi}$
$3p_z$	Ψ_{310}	$2 \sqrt{6} / 243 Z^{5/2} (6r - Zr^2) e^{-Zr/3}$	$\sqrt{3} / 2 \pi \cos \theta$
$3p_x$	**	То же	$\sqrt{3} / 2 \pi \sin \theta \cos \varphi$
$3p_y$	**	То же	$\sqrt{3} / 2 \pi \sin \theta \sin \varphi$
$3d_{z^2}$	Ψ_{320}	$4/81 \sqrt{30} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3}$	$\sqrt{5} / 4 \sqrt{\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$3d_{x^2 - y^2}$	***	То же	$\sqrt{15} / 4 \sqrt{\pi} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
$3d_{xy}$	***	То же	$\sqrt{15} / 4 \sqrt{\pi} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$
$3d_{xz}$	****	То же	$\sqrt{30} / 2 \sqrt{2\pi} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
$3d_{yz}$	****	То же	$\sqrt{30} / 2 \sqrt{2\pi} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$

* Линейная комбинация функций $\Psi_{21(\pm 1)}$.

** То же $\Psi_{31(\pm 1)}$.

*** То же $\Psi_{32(\pm 2)}$.

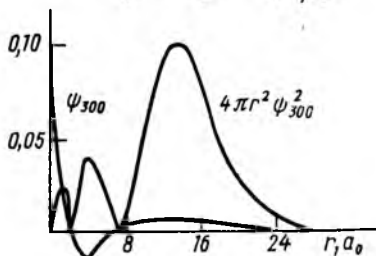
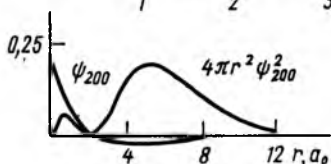
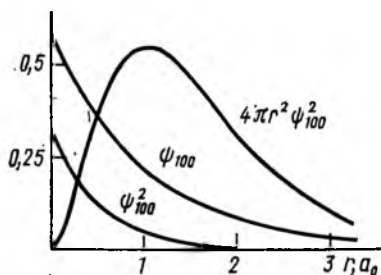
**** То же $\Psi_{32(\pm 1)}$.

ядра s -волновые функции могут иметь разные знаки. Видно также, что число максимумов радиальной плотности вероятности равно главному квантовому числу.

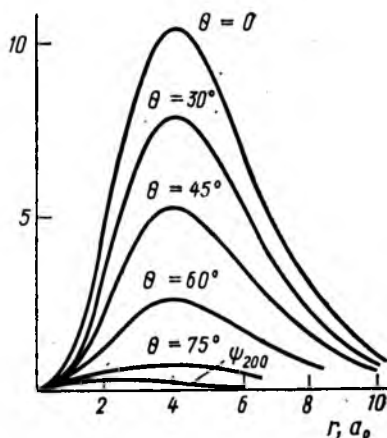
Пройдя максимум, радиальная плотность вероятности очень быстро падает¹⁰ с увеличением r . Это означает, что за сферой достаточно большого радиуса полная вероятность нахождения элект-

¹⁰ Экспоненциальная функция — наиболее быстро изменяющаяся из всех функций.

трона мала. Тогда такую сферу можно рассматривать как *граничную поверхность*, которая ограничивает область пространства вокруг ядра, где может находиться электрон — так называемое «электронное облако». В основном состоянии атома водорода радиус такой сферы, внутри которой сосредоточено 90% заряда, равен $2,65a_0 = 1,40 \text{ \AA}$.

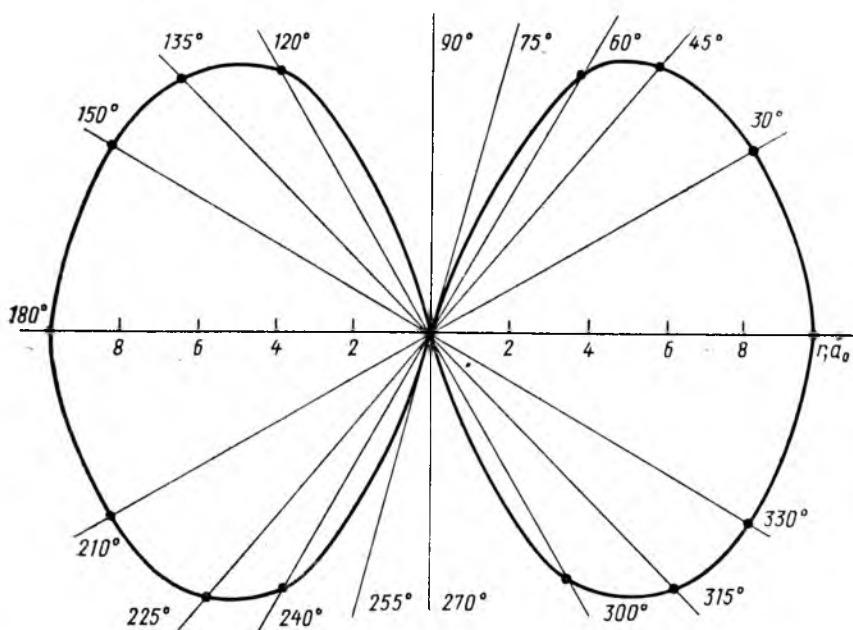


4.4. Графики волновых функций для s -орбиталей



4.5. График волновой функции ψ_{210} ($2p_z$ -орбиталь) и радиальные плотности вероятности ($4\pi r^2 \psi^2$) для различных углов θ

В отличие от s -орбиталей все остальные волновые функции содержат в своих выражениях множители, зависящие от направления в пространстве. На рис. 4.5 приведены график $2p_z$ -функции для направления, совпадающего с осью z ($\theta=0, \cos\theta=1$), вдоль которого электронная плотность максимальна, а также графики радиальной плотности вероятности для различных направлений. На рис. 4.6 в том же масштабе изображена граничная поверхность $2p_z$ -орбитали, отделяющая область пространства в поле ядра, где значения радиальной плотности вероятности больше 0,2. Таким образом, граничные поверхности p -орбиталей (которые часто, хотя и неправильно, называют формой орбиталей) имеют ган-

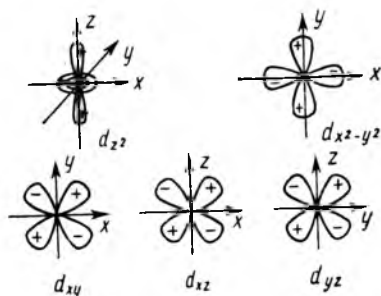


4.6. Граничная поверхность $2p_z$ -орбитали

телеобразную форму и вытянуты вдоль координатных осей, причем сами волновые функции имеют разные знаки в положительном и отрицательном направлениях осей.

Количество максимумов радиальной плотности вероятности для любых, в том числе и s -, орбиталей равно $(n-l)$, а узловых поверхностей, на которых волновая функция обращается в нуль, — $(n-l-1)$. Формы граничных поверхностей для $3d$ -орбиталей показаны на рис. 4.7.

Знание распределения электронной плотности в пространстве около ядра, или, что то же, формы граничных поверхностей, необходимо при рассмотрении химической связи, образование которой обусловлено перекрыванием областей пространства, где имеют одновременно ненулевое значение волновые функции нескольких электронов, принадлежащих различным атомам, т. е. перекрыванием атомных орбиталей.



4.7. Форма граничных поверхностей $3d$ -орбиталей

§ 6. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Описанные выше волновые функции и расчет энергии электрона являются точными для *водородоподобных атомов*, т. е. состоящих из ядра с зарядом Z , и *одного* электрона (такими «атомами», помимо атома H, являются ионы, например, He^+ , Li^{2+} и т. д.).

В атомах, содержащих более одного электрона, следует учитывать и межэлектронное взаимодействие и уменьшение взаимодействия с ядром за счет экранирования заряда последнего другими электронами. Эта задача в настоящее время точно не решается и используются различные приближенные методы.

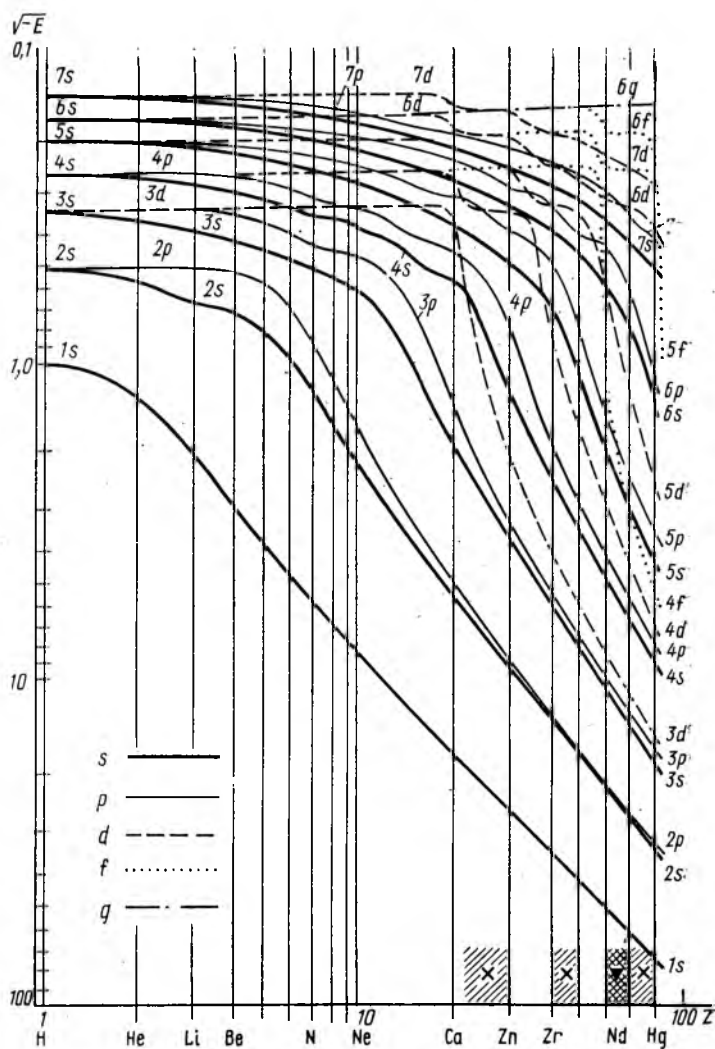
Чаще всего для качественного описания используется *одноэлектронное приближение*. Но в отличие от водородоподобного атома, в котором энергия электрона на данной орбитали зависит только от главного квантового числа, учитывают, что в многоэлектронном атоме различаются по энергии орбитали с разными орбитальными квантовыми числами, хотя и с одинаковыми главными. В качестве примера рассмотрим $2s$ - и $2p$ -орбитали в атоме, где на $1s$ -орбитали находятся два электрона. Очевидно, что действие заряда ядра на электрон, находящийся на втором энергетическом уровне ($n=2$), ослаблено экранирующим действием отрицательно заряженных электронов первого уровня ($n=1$). Это экранирующее действие различно по отношению к s - и p -орбиталям. Анализ распределения электронной радиальной плотности вероятности (см. рис. 4.4 и 4.5) для соответствующих волновых функций показывает, что электрон на $2s$ -орбитали в большей степени проникает под экран $1s$ -электронов, т. е. взаимодействует (притягивается) с ядром сильнее, чем находящийся на $2p$ -орбитали, что и означает, что энергия $2s$ -орбитали ниже, чем $2p$.

Таблица 4.5

Разность энергий (эВ) между атомными ns - и np -орбиталями

2-й период $E(2s) - E(2p)$	Li 1,85	Be 2,8	B 5,7	C 8,1	N 11,4	O 18,9	F 22,6	Ne 26,8
3-й период $E(3s) - E(3p)$	Na 2,1	Mg 2,7	Al 5,3	Si 7	P 8,6	S 10	Cl 12,3	Ar 13,5

На рис. 4.8 показано, как изменяются энергетические уровни в многоэлектронном атоме по мере возрастания заряда ядра и соответствующего увеличения числа электронов. На вертикальной оси слева отложены уровни водородоподобного атома. Мы видим, что в многоэлектронных атомах энергетические состояния электронов расщепляются, энергии s -, p -, d -, f -орбиталей одного уровня (n с одним главным квантовым числом) становятся различными; говорят о существовании *подуровней* на данном энергетическом уровне. Таким образом, в многоэлектронном атоме энергия электронов зависит от значений двух квантовых чисел n и l . Влияние



4.8. Зависимость энергии электронов на различных орбиталях от заряда ядра в многоэлектронном атоме. За единицу энергии принята величина $-13,6$ эВ — энергия электрона на $1s$ -орбитали в атоме водорода

l тем больше, чем больше электронов содержится в атоме, как видно из приведенных в табл. 4.5 примеров¹¹. В некоторых случаях влияние l на энергию электрона оказывается более значительным, чем n , например, в многоэлектронном атоме энергия $4s$ -орбитали ($n=4, l=0$) меньше, чем $3d$ -орбитали ($n=3, l=2$).

¹¹ Из этой же таблицы видно, что сказанное относится к определенному энергетическому уровню и в меньшей степени — к уровням с разными n .

Экспериментально установленная последовательность энергетических состояний электронов на различных орбиталях в порядке возрастания энергии приблизительно следующая:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p.$$

В этой последовательности и происходит заполнение орбиталей электронами (подробнее см. гл. 5), что обеспечивает минимальную энергию атома в целом, так как в природе наиболее устойчивым состоянием любой системы является состояние с наименьшей энергией. Минимальной энергией, очевидно, обладает $1s$ -орбиталь; однако электроны в атоме заполняют и другие орбитали. Причина заключается в одном из свойств самого электрона, называемого *спином*.

В настоящее время очень мало известно о внутреннем строении электрона. Однако его взаимодействие с внешними электромагнитными полями указывает на наличие у него собственного (помимо орбитального) момента количества движения, являющегося таким же фундаментальным свойством электрона, как его масса и заряд, и определяемого уравнением, аналогичным (4.12) для орбитального момента:

$$M_{\text{эл}} = \hbar \sqrt{s(s+1)},$$

где квантовое число s имеет единственное значение $1/2$. Проекция этого момента на направление поля могут иметь только два значения; минимальное их различие равно кванту действия \hbar , следовательно, их значения могут быть только $+1/2\hbar$ и $-1/2\hbar$ (разные знаки соответствуют противоположным направлениям проекций). Числа $\pm 1/2$ обозначаются m_s , которое называется *спиновым квантовым числом*.

В 1925 г. В. Паули показал, что взаимодействующие, т. е. входящие в одну связанную систему (атом, молекулу, монокристалл и т. д.), частицы с полуцелым спином¹² не могут находиться в одинаковых квантовых состояниях. Квантовые состояния электрона определяются квантовыми характеристиками его орбитали (n , l , m_l) и значением m_s . Следовательно, согласно *принципу, или запрету, Паули*, ни в какой системе, в том числе и атоме, не может быть двух электронов, характеризующихся одновременно четырьмя одинаковыми квантовыми числами, хотя бы одно из них должно отличаться; иными словами, на одной орбитали может находиться не более двух электронов, различающихся спинами.

Поэтому в атоме (и других системах) электроны заполняют не один самый нижний энергетический уровень, а уровни с минимальной энергией, допускаемые для заполнения принципом Пау-

¹² Полуцелым спином, кроме электронов, обладают протоны, нейтроны и некоторые атомные ядра. В то же время фотоны, α -частицы и др. имеют целочисленные значения спина; на них запрет Паули не распространяется.

ли. Таким образом, на первом уровне ($n=1$), где имеется единственная $1s$ -орбиталь, может быть не более двух электронов. На втором уровне, на котором расположены одна $2s$ - и три $2p$ -орбитали, максимальное число электронов, очевидно, равно 8, на третьем с одной $3s$ -, тремя $3p$ - и пятью $3d$ -орбиталями наибольшее число электронов 18 и т. д.; общая формула для максимального заполнения данного уровня с главным квантовым числом n — $2n^2$.

Как отмечалось в § 4, орбитали одного уровня с одинаковым значением l вырождены, т. е. имеют одинаковую энергию (скажем, орбитали $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). Вследствие взаимного отталкивания одновременно заряженных электронов¹³ при заполнении таких орбиталей электроны занимают разные орбитали, причем их спины оказываются параллельными. В этом состоит правило Хунда: орбитали с одинаковой энергией заполняются электронами так, чтобы суммарный спин системы (атома, молекулы и др.) был максимальным.

§ 7. СВОЙСТВА АТОМОВ

В этом параграфе мы рассмотрим некоторые свойства атомов в зависимости от положения соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Из всех свойств остановимся на трех—важнейших для определения химических свойств элементов: размер атома, ионизационный потенциал, родство к электрону.

Начнем с размера атома. Но как его определить? Атом измерить принципиально невозможно—у него нет границ. Например, боровский радиус водорода (0,53 Å) отнюдь не радиус атома, а лишь расстояние до максимума радиальной плотности вероятности нахождения электрона. Радиус граничной поверхности (1,40 Å) определяет 90%-ную вероятность нахождения электрона в данной области пространства около ядра.

По-видимому, логичным было бы назвать радиусом атома половину расстояния между ядрами в соответствующем простом веществе. Снова обратимся к водороду. Расстояние между ядрами в молекуле H_2 составляет 0,74 Å. Следовательно, радиус атома водорода равен 0,37 Å. Однако в кристаллической решетке атомарного водорода расстояние между ядрами 0,56 Å, отсюда радиус 0,28 Å. В металлическом водороде для радиуса атома получается значение 0,46 Å. Какую же величину выбрать?

Еще пример: железо может существовать в виде двух аллотропных модификаций, различающихся кристаллическими решетками. В одной из них (кубической гранецентрированной) половина кратчайшего расстояния между атомами—радиус атома же-

¹³ Энергия отталкивания электронов, находящихся на расстоянии 1 Å, равна около 14 эВ, что в расчете на моль составляет ~ 1300 кДж. Для сравнения: энергия связи Н—Н в молекуле H_2 равна ~ 430 кДж/моль.

леза — 1,26 Å, а в другой (кубической объемноцентрированной) — 1,24 Å.

Таким образом, мы видим, что радиус атома, объем пространства, занимаемый атомом, — величина переменная, зависящая от формы соединения, в состав которого входит атом данного элемента. Значит, если мы хотим найти закономерности в изменении размеров атомов в связи с положением элементов в периодической системе, мы должны сравнивать однотипные структуры с одинаковым типом химической связи. При выполнении этого условия наблюдаются вполне определенные закономерности.

По мере возрастания заряда ядра при неизменном числе электронных уровней, т. е. при движении по периоду слева направо, размер (радиус) атомов уменьшается. В каждой группе по мере увеличения количества электронных уровней, т. е. при движении

Таблица 4.6

Атомные радиусы (Å) некоторых элементов для кристаллической структуры с координационным числом 12

Периоды	Группы				
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va
2	Li 1,55	Be 1,13	B 0,91	C 0,77	N 0,71
3	Na 1,89	Mg 1,60	Al 1,43	Si 1,34	P 1,3
4	K 2,36	Ca 1,97	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48
5	Rb 2,48	Sr 2,15	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61
6	Cs 2,68	Ba 2,21	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82

сверху вниз, радиусы атомов растут. Табл. 4.6 иллюстрирует сказанное на примере элементов главных подгрупп I—V групп, образующих однотипные кристаллические структуры.

При выполнении в общем указанных закономерностей в конце IV и VI периодов наблюдаются аномалии, связанные с изменением типа химической связи. В целом же видна отчетливая периодичность в изменении размеров атомов с изменением зарядов их ядер.

При движении сверху вниз на изменение размеров атомов влияют два фактора, причем в противоположных направлениях. С увеличением количества электронных уровней размер атомов, очевидно, должен увеличиваться. Увеличение же заряда ядра должно приводить к сжатию электронных оболочек, т. е. к уменьшению размера атома. Второй фактор особенно проявляется в побочных подгруппах (табл. 4.7). Отметим особенно малую разницу между элементами V и VI периодов, где разница зарядов ядер больше, чем в других случаях.

Одна из важнейших характеристик атома — его способность отдавать и присоединять электроны.

Количественно эти свойства определяются энергией ионизации, которой называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома, и сродством к электрону,

которым называется количество энергии, выделяющееся при присоединении электрона к нейтральному атому. В расчете на один атом эта энергия обычно выражается в электронвольтах, а на один моль — в килоджоулях ($1 \text{ эВ/атом} = 96,5 \text{ кДж/моль}$).

Таблица 4.7

Атомные радиусы (Å) некоторых элементов побочных подгрупп для кристаллических структур с координационным числом 12

Периоды	Группы								
	IIIб	IVб	Vб	VIб	VIIб	VIIIб	VIIIб	VIIIб	IB
4	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28
5	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44
6	La 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,38	Au 1,44

Очевидно, что и энергия ионизации, и сродство к электрону должны возрастать с увеличением заряда ядра и уменьшением радиуса атома. Это одновременно происходит при движении в периоде слева направо. Табл. 4.8 содержит данные для элементов II периода. Из нее видно, что при сохранении общей закономерности имеются особенности при появлении первого и четвертого p -электронов.

При движении в группах сверху вниз увеличение числа электронных уровней (увеличение размера атомов) и увеличение зарядов ядер действуют в противоположных направлениях. В главных подгруппах преобладает, первый фактор, а в побочных—второй (табл. 4.9).

Табл. 4.10 дает представление о *последовательных* потенциалах ионизации некоторых элементов. Обращает на себя внимание скачок в их значениях после отрыва последнего валентного электрона.

§ 8. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Энергии ионизации и сродства к электрону в совокупности характеризуют относительную способность атомов перетягивать к себе электроны от другого атома. Чем больше потенциал ионизации, тем труднее удаляется электрон от данного атома. Чем больше сродство к электрону, тем сильнее он притягивает к себе электроны другого атома. Оба эффекта обобщает характеристика элемента, названная его электроотрицательностью. Она может быть оценена как полусумма потенциала ионизации (I) и энергии сродства к электрону (E):

$$\chi = 1/2(I + E).$$

Таблица 4.8

Энергия ионизации и средство к электрону элементов 2-го периода (эВ)

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Строение валентного уровня	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
Энергия ионизации	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6
Средство к электрону	0,5	-0,6	0,2	1,3	-0,1	1,5	3,5	-0,6

Таблица 4.9

Энергия ионизации (эВ) некоторых элементов главных и побочных подгрупп

Периоды	Группы					
	Ia	IVa	VIIa	IVб	VIIб	Iб
2	Li 5,39	C 11,26	F 17,42			
3	Na 5,14	Si 8,15	Cl 13,01			
4	K 4,34	Ge 7,88	Br 11,84	Ti 6,83	Mn 7,43	Cu 7,72
5	Rb 4,18	Sn 7,33	I 10,44	Zr 6,835	Tc 7,23	Ag 7,57
6	Cs 3,89	Pb 7,42	At 9,2	Hf 7,5	Re 7,87	Au 9,22

Таблица 4.10

Последовательные потенциалы ионизации (В) атомов и ионов элементов 1-го и 2-го периодов

Элементы	Потенциалы								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H	13,6								
He	24,6	54,4							
Li	5,4	75,6	122,4						
Be	9,3	18,2	153,8	217,7					
B	8,3	25,2	37,9	259,3	340,1				
C	11,2	24,4	47,9	64,5	392,0	489,8			
N	14,5	29,6	47,4	77,5	97,9	551,9	666,8		
O	13,6	35,2	54,9	77,4	113,9	138,1	739,1	871,1	
F	17,4	35,0	62,7	87,2	114,2	157,1	185,1	935,8	1102
Ne	21,6	41,1	63,5	97,2	126,4	157,9	207,2	239,1	1195

Таблица 4.11

Относительные электроотрицательности элементов (по Полингу)

Li	1,0	Be	1,5	B	2,0	H	2,1	C	2,5	N	3,0	O	3,5	F	4,0
Na	0,9	Mg	1,2	Al	1,5	Cr	1,6	Si	1,8	P	2,1	S	2,5	Cl	3,0
K	0,8	Ca	1,0	Sc	1,3	V	1,6	Ge	1,8	As	2,0	Se	2,4	Br	2,8
Rb	0,8	Sr	1,0	Y	1,2	Nb	1,6	Ga	1,6	Sb	1,9	Te	2,1	I	2,5
Cs	0,7	Ba	0,9	La-Lu	1,0-1,2	Mo	1,8	In	1,7	Sn	1,8	Pb	1,9	At	2,2
Fr	0,7	Ra	0,9	Ac-Lr	1,1-1,4	W	1,7	Tl	1,8	Pb	1,9	Po	2,0		
						Ta	1,5	Hg	1,9	Cu	1,9				
						Zr	1,4	Ag	1,9	Ni	1,9				
						Hf	1,3	Au	2,4	Co	1,9				
								Pt	2,2	Rh	2,2				
								Os	2,2	Fe	1,8				
										Ru	2,2				
										Mn	1,5				
										Tc	1,9				
										Re	1,9				

В соединении двух атомов электронная плотность смещена к атому с большей электроотрицательностью. Поэтому электроотрицательность служит удобной качественной характеристикой, связанной с полярностью химической связи. В табл. 4.11 приведены относительные электроотрицательности элементов, причем за 1 принята электроотрицательность лития и за 4 — фтора.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 1. ЭВОЛЮЦИЯ ПОНЯТИЯ «ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ»

Одним из основных понятий химии является понятие «химический элемент». Долгое время не делалось различия между элементом и простым веществом. Понятие «элемент» в качестве научного термина впервые использовано Р. Бойлем в 1661 г.

Со времен Бойля элементом считали всякое простое вещество, которое можно получить в результате разложения сложных веществ, но которое не способно к дальнейшему разложению на еще более простые вещества.

Таких элементов к началу XVIII в. было известно 14 (Au, Fe, Sb, P, Ag, Hg, As, Cu, S, Pb, C, Bi, Sn, Zn).

Введение количественных методов исследования великим русским ученым М. В. Ломоносовым позволило определять состав химических соединений, что привело к открытию еще ряда элементов.

К концу XVIII в. было известно 25 элементов, а в первой половине XIX в. был открыт еще 31 элемент.

Начало XIX в. ознаменовалось открытием новых количественных закономерностей. Разработка атомно-молекулярной теории позволила Дальтону высказать атомную гипотезу и ввести в химию понятие об относительном атомном весе элементов и определить атомные веса некоторых элементов. Таким образом, качественное своеобразие химических элементов начинают связывать с количественными — относительной атомной массой.

Атомистическая гипотеза в том виде, как она была дана Дальтоном, не могла внести ничего нового в первое определение элемента. По Дальтону, элемент можно определить как вид атомов, характеризующихся определенным значением атомного веса. По представлению Дальтона, простые вещества всегда состоят из определенного вида атомов, следовательно, простые вещества суть элементы.

Путаница была устранена позже, когда было установлено, что многие простые вещества образованы из молекул, а не из атомов. Впервые Менделеев в связи с этим указал на необходимость ясно различать два понятия: элемент и простое вещество, или простое тело. «Простое тело — это вещество, металл или металлоид, с рядом физических признаков и химических реакций. Ему свойствен частичный вес, содержащий один (как Hg или Cd, а вероятно, и многие другие простые тела) или несколько (S₈, S₂, O₂, H₂, Cl₂, P₄ и т. д.) атомов. Оно способно являться в изомерных и полимер-

ных формах (O_2 и O_3 , S_2 и S_8) и отличается от сложных тел только тем, что в простом теле все атомы однородны. Под именем элементов должно подразумевать те материальные составные части простых и сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств. Если простому телу соответствует понятие о частице, то элементу отвечает понятие об атоме. Углерод есть элемент, а уголь, графит и алмаз суть тела простые»¹.

Следовательно, по Менделееву, химический элемент есть вид атомов, входящих в состав простых и сложных тел, характеризующийся определенным значением атомной массы.

К середине XIX в. насчитывалось уже 63 элемента и был накоплен достаточно богатый экспериментальный материал, касающийся их физических и химических свойств. Был хорошо известен ряд качественных признаков, характеризующих элементы, например их способность образовывать основные или кислотные оксиды.

При этом наряду с индивидуальными свойствами элементов были установлены и общие групповые свойства. Так, способность проявлять резко выраженные основные свойства оказалась присуща группе элементов, которые были названы щелочными металлами, и в несколько меньшей степени — группе щелочноземельных металлов, а способность проявления кислотных свойств — группе элементов, названных галогенами. Наряду с качественными характеристиками свойств были накоплены сведения о свойствах, которые в отличие от первых подлежат точному измерению, и среди них атомная масса элементов и их валентность, т. е. способность образовывать различные формы соединений.

Итак, открытие новых элементов и изучение свойств элементов и их соединений, с одной стороны, позволили накопить большой фактический материал, с другой — выявили необходимость его систематизации. Прежде всего нужно было решить основной вопрос: являются ли химические элементы разрозненными, независимыми или они закономерно связаны между собой в единую систему?

§ 2. СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДО Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Вскоре после опубликования Д. И. Менделеевым первого сообщения (1869 г.) об открытии периодического закона в зарубежной печати появилось несколько статей, в которых оспаривался приоритет Д. И. Менделеева. Делались попытки приписать приоритет открытия периодического закона Шанкуртуа, Ньюлендсу, Л. Мейеру и другим. И в настоящее время, несмотря на то что мировая общественность отметила специальными Менделеевскими съездами в 1969 г. 100-летие открытия Д. И. Менделеевым периодического закона, а в 1984 г. — 150-летие со дня рождения Д. И. Менделеева, где еще раз был отмечен приоритет Д. И. Менделеева в открытии периодического закона и создании периодической системы, можно встретить зарубежные учебники, где периодическая система называется системой Л. Мейера (а не Д. И. Менделеева).

¹ Менделеев Д. И. Основы химии. М.; Л. 1947. С. 38.

В связи с этим необходимо кратко остановиться на попытках систематизации элементов до Менделеева.

Первая попытка создания системы не элементов, а простых тел, получившая большое историко-химическое значение, принадлежит А. Л. Лавуазье (1789 г.). Таблица Лавуазье — первый пример классификации «элементов по группам со сходными химическими свойствами». Она по форме и содержанию далека от периодической системы Д. И. Менделеева, но интересна в историческом аспекте. Следует отметить, что автор не четко различал понятия «элемент» и «простое тело».

Первые попытки решения этой задачи относятся к I половине XIX в. Немецкий химик Иоганн Вольфганг Дёберейнер установил, что в ряду Cl—Br—I наблюдается постепенное изменение цвета и реакционной способности, а также постепенное изменение атомных масс. Продолжив поиски, Дёберейнер нашел еще две группы из трех элементов (он назвал их триадами) Ca—Sr—Ba и S—Se—Te , у которых также отмечалось постепенное изменение свойств. Во всех группах атомная масса среднего элемента примерно равна среднему арифметическому атомных масс двух других элементов. Другие триады Дёберейнеру открыть не удалось.

Известна таблица М. Петтенкофере (1850 г.), который пошел несколько далее Дёберейнера, указав, что существуют не только триады, но имеет место более общая связь в величинах атомных весов многих элементов. Подобные же соображения о существовании простых численных соотношений между атомными массами элементов высказал в 1851 г. Дюма на съезде Британской ассоциации.

Таблица из 20 триад была опубликована Ленсеном в 1857 г. Атомные массы среднего элемента в этих триадах автор рассчитывал на основании атомных масс крайних элементов.

Д. И. Менделеев отмечал, что он в подходе сравнения элементов по величине атомных масс обязан Ленсену и Дюма. Ряды триад имелись и в таблицах Гмелина и Глэдстона (1853 г.). В последнем случае появились и тетрады. Таких попыток было много. Кремер (1852 г.), Кук (1854 г.) давали 6 групп элементов по величине их атомных масс. И только в шестидесятых годах XIX в. появились попытки сопоставления групп химически сходных элементов. Здесь следует отметить таблицу Одлинга. Одна из таблиц (1857 г.) стала известна Д. И. Менделееву после сообщения об открытии периодического закона. Она содержала 49 элементов, которые были разбиты на 13 групп. В 1861 г. Одлинг расширил свою таблицу до 57 элементов и 17 групп. Известны его таблицы 1864, 1865, 1868 г., однако они не имеют никакого сходства с таблицей Д. И. Менделеева.

Положив в основу критерий аналогии между химическими свойствами элементов и опираясь на более точные знания атомных масс, «рациональную» классификацию элементов пытались разработать и другие ученые. Например, Александр Эмиль Бегие де Шанкуртуа (Франция) в своем сочинении «Земная спираль» развил периодическую классификацию, группируя элементы в порядке увеличения атомных масс по спирали. Он показал, что аналогичные элементы приходятся на одну и ту же образующую цилиндра, на который накручивается спираль. В 1865 г. английский химик Джон Александер Рейн Ньюлендс расположил известные элементы в порядке возрастания их атомных масс. Он обнаружил, что можно составить группы из семи элементов таким образом, что восьмой элемент, считая от данного, обладает свойствами, аналогичными первому в предшествующей группе. Расположив элементы вертикальными столбцами по семь элементов в каждом, Ньюлендс выяснил, что сходные элементы, как правило, попадают в одни и те же горизонтальные ряды. В соответствующих рядах можно было найти каждую из трех триад Дёберейнера. Ньюлендс назвал открытую им закономерность «законом октав». Периодическая таблица Ньюлендса, хотя и неполная, важна для истории периодической классификации.

Среди всех авторов, занимавшихся в 60-х годах XIX в. сопоставлениями атомных весов элементов с частичным учетом их химических свойств и высказывающих в связи с этим притязания на приоритет открытия периодического закона, следует назвать немецкого химика Лотара Мейера. В 1864 г. Мейер в книге «Современные теории химии и их значение для химической статистики»

привел таблицу из 44 элементов (было известно уже 62 элемента), расставленных в шести столбцах в соответствии с их валентностью по водороду.

Вторая таблица Л. Мейера (1868 г.) включала 16 групп. В ней фигурируют расширенные триады (пентады, тетрады), но отсутствовало много элементов (H, V, U, Th, Nb и др.).

Следующая таблица Л. Мейера датирована декабрем 1869 г., вышла в свет в 1870 г.) после открытия Д. И. Менделеевым периодического закона (1 марта 1869 г.) (рис. 5.4). Периодичность была чужда Л. Мейеру.

Давая общую оценку рассмотренных выше основных попыток систематизации элементов до 1869 г., необходимо отметить, что они не решили центральной проблемы — открытия периодического закона и естественной системы химических элементов. Это сделано Д. И. Менделеевым в 1869 г. В отличие от своих предшественников Д. И. Менделеев не искал частных закономерностей, а создал всеобщую систему элементов, опираясь на открытый им периодический закон.

§ 3. РАБОТЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

При обобщении всех доменделеевских попыток систематизации элементов возникает вопрос: почему же никому из ученых не удалось построить естественной системы элементов, отражающей закон развития материи, хотя многие из них и были близки к этому? Дело в том, что они не шли далее констатации аналогии и закономерностей лишь между явно *сходными элементами* в отдельных рядах, сами же эти ряды не были между собой связаны в единое целое — систему. Никому из ученых не приходила естественная мысль, что должно быть некоторое *сходство* и между, казалось бы, *несходными элементами* (например, между натрием и хлором) как ступенями развития единой материи.

На языке диалектики естественная систематика должна означать раскрытие взаимосвязи между единичным (элемент) и всеобщим (система) через особенное (группа). Решение этой задачи оказалось под силу только такому гению, каким был Менделеев. Оно состояло в открытии периодического закона и разработке периодической системы элементов.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Периодический закон был открыт при поисках классификации химических элементов. Систематикой химических элементов Д. И. Менделеев стал заниматься с начала 60-х годов XIX столетия, в связи с научной и педагогической работой, а также в связи с подготовкой учебника «Основы химии».

Менделеев избирает за основу систематики элементов двойной критерий: *атомная масса и химические свойства*. Атомная масса — основной решающий признак элемента, средство систематизации, давшее ему возможность превратить хаос накопленных химией фактов и понятий в стройную систему — фундамент всего грандиозного здания современной химии. Уже в этом выборе ясно сказалась материалистичность научного мышления Менделеева, ибо масса — неотъемлемое свойство материи. Выбор этой величины как основы систематизации Менделеев обосновывал так: «Учиты-

вая, что масса вещества (атомный вес) по смыслу всех точных сведений о явлениях природы есть именно такое свойство, от которого должны зависеть все прочие свойства ... свойство, остающееся постоянным при всех переменах с телом и при всех его соединениях, присущее элементу, т. е. не углю, не алмазу, не графиту, а углероду. Я написал на карточках названия всех известных элементов и их главные свойства и, расположив их в порядке возрастания величины атомного веса, подметил повторяемость свойств»².

Материалистичность научного мышления Д. И. Менделеева и на сей раз позволила ему найти правильный подход к анализу полученного ряда элементов.

Никто до Д. И. Менделеева при попытках классифицировать элементы не использовал основной диалектической закономерности — единства противоположностей, т. е. не исследовал взаимосвязи групп несходных элементов, которая приводит к раскрытию всеобщего, к естественной систематике элементов.

Кажется, что путь, избранный Менделеевым, невозможно осуществить. Сопоставить (сличить) несходственные элементы возможно, имея перед собой непрерывный ряд элементов, расположенных по величине атомных масс. Но получить необходимый для решения поставленной задачи полный непрерывный ряд было невозможно по двум причинам: во-первых, не все элементы этого ряда были известны к началу работы (1868 г.), поэтому в ряду должны быть оставлены пустые места для них; во-вторых, атомные массы многих элементов были определены неточно, что также могло привести к неправильному расположению элементов в этом ряду. Только гений Менделеева позволил ему, руководствуясь величинами атомных масс и химическими свойствами, расположить элементы в правильный ряд, оставив пустые места, и расположить некоторые элементы не по возрастанию их атомной массы, а по близости химических свойств.

Для открытия периодического закона Д. И. Менделееву предстояло изучить взаимосвязь между всеми группами элементов, т. е. раскрыть диалектику перехода от «особенного» (группа элементов) к «всеобщему» (система элементов). В первую очередь следовало сопоставить группы несходных элементов, резко отличающихся своими химическими свойствами, т. е. группы галогенов и щелочных металлов.

Это сопоставление позволило Менделееву установить, что свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от их атомных масс. Это и есть формулировка *периодического закона*, или закона периодичности, как его называл Менделеев. Оказывается, что и формы соединений находятся в периодической зависимости от атомных масс элементов. В связи с этим Менделеев дополняет формулировку закона: *свойства простых тел, а также формы и*

² Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958. С. 4.

свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов. Следовательно, исходным пунктом открытия периодического закона явилось сличение противоположностей, ранее разрозненных, а теперь приведенных к единству, причем основой для этого послужила близость (сходство) значений атомной массы элементов.

Уже здесь обнаружилось, что единство полярных противоположностей (щелочных металлов и галогенов) связано со своеобразием проявления таких категорий, как качество и количество: в качественном (химическом) отношении названные элементы представляют собой полярные противоположности, а в количественном отношении (по величине их массы) они могут быть сближены непосредственно друг с другом (аргон, стоящий между калием и хлором, в то время был неизвестен).

Следовательно, закон диалектики о единстве и борьбе противоположностей проявился здесь и как прямое сближение противоположностей среди самих элементов, и как установление единства противоположностей двух сторон у каждого из элементов — качественной (химизм) и количественной (массы).

Д. И. Менделеев раскрывает содержание периодического закона следующим образом³.

1. «Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств».

2. «Величина атомного веса определяет характер элемента, как величина частицы определяет свойства сложного тела». «Оттого, например, соединения S и Te, Cl и Br и т. п. при сходстве представляют и различия весьма ясные».

3. «Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например, сходных с Al и Si элементов с паем 65—75».

4. «Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналоги».

5. «Некоторые аналоги элементов открываются по величине веса их атома».

6. «Распространенные в природе простые тела имеют малый атомный вес, а все элементы с малым атомным весом характеризуются разностью свойств. Они поэтому суть типические элементы».

Эти шесть пунктов не только характеризуют содержание закона, но раскрывают его методологическое значение как метода познания и предвидения.

Ф. Энгельс о значении этого открытия писал: «Менделеев, применив бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Лавуазье, вычислившего орбиту еще не известной планеты — Нептуна»⁴.

³ Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958. С. 400.

⁴ К. Маркс и Ф. Энгельс. Соч. 2-е изд. Т. 20. С. 389.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Чтобы подчеркнуть закон периодичности и превратить непрерывный ряд элементов в периодическую систему, естественно было разбить весь ряд элементов, расположенных по величине атомных весов, на отдельные отрезки, внутри которых начинается и заканчивается периодическое изменение свойств. Менделеев подписывает каждый такой отрезок ряда один под другим и получает первый набросок таблицы элементов.

«Днем рождения» системы Д. И. Менделеева является 18 февраля 1869 г. В этот день Менделеев составил первый вариант таблицы, названной им «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве».

ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ,

ОСНОВАННОЙ НА ИХ АТОМНОМ ВЕСЕ И ХИМИЧЕСКОМ СХОДСТВЕ

			Tl =50	Zr =90	? =180
			V =51	Nb =94	Ta =182
			Cr =52	Mo =96	W =186
			Mn =55	Rh =104,4	Pt =197,4
			Fe =56	Ru =104,4	Ir =198
			Ni-Co =59	Pd =106,6	Os =199
H-1			Cu =63,4	Ag =108	Hg =200
	Be =9,4	Mg =24	Zn =65,2	Cd =112	
	B =11	Al =27,4	? =68	Ur =116	Au =197?
	C =12	Si =28	? =70	Sn =118	Bi =210?
	N =14	P =31	As =75	Sb =122	
	O =16	S =32	Se =79,4	Te =128?	
	F =19	Cl =35,5	Br =80	I =127	
Li-7	Na =23	K =39	Rb =85,4	Cs =133	Tl =204
		Ca =40	Sr =87,6	Ba =137	Pb =207
		? =45	Ce =92		
		?Er =56	La =94		
		?Yt =60	Di =95		
		?In =75,6	Th =118?		

5.1. Первый вариант периодической системы элементов Д. И. Менделеева (1869 г.)

В первом варианте таблицы (рис. 5.1) 63 элемента расположены в порядке возрастания атомных масс сверху вниз и слева направо, т. е. по вертикали и горизонтали.

В этом варианте сходные элементы расположены в 19 горизонтальных рядах, которые более или менее соответствуют подгруппам современной периодической системы. Эти ряды разбиты

на 6 вертикальных столбцов — отрезков единого ряда элементов; в столбцах проступают черты будущего периода. Они объединяют несходные элементы самого различного характера (металлы, неметаллы, элементы с промежуточными свойствами), характеризующиеся малыми разнициами или равномерными скачками атомных весов. В этом заключалась закономерность. Первый вариант таблицы Менделеева — это не таблица разрозненных групп, это система, где все элементы, а не только элементы-аналоги, связаны между собой теми или иными закономерностями, как звенья развития единой материи. Это единая стройная система, отражающая собой закон развития материи, всеобщую взаимосвязь элементов.

В первом варианте системы Д. И. Менделеева — таблице длинной формы (см. рис. 5.1) — имеются 4 пустых места. Это побудило Менделеева допустить существование четырех неизвестных элементов. Используя интерполяцию по вертикалям и горизонталям таблицы, Д. И. Менделеев предсказал их атомные массы и свойства.

На рис. 5.2 дан второй вариант таблицы, составленный в 1871 г., представляющий собой повернутое на 90° зеркальное отражение первого варианта. Это прообраз современной 8-групповой таблицы, или таблицы короткой формы. Последняя, конструктивно более сложная, позволила Д. И. Менделееву предсказать 11 элементов, а также заурановые элементы.

В этой таблице впервые появляются 8 групп элементов. Группа — это совокупность элементов, имеющих, как правило, валентность по кислороду в их высших солеобразующих оксидах, равную номеру группы. Общие формулы этих оксидов приведены Д. И. Менделеевым внизу под номером группы. Впоследствии каждая группа разделилась внутри на подгруппы — главную и побочную. На рис. 5.2 и периоды почти соответствуют по составу современным, но не отвечают им по номерам.

Периоды — это горизонтальные графы (полосы), включающие совокупность элементов, расположенных в порядке постепенного возрастания атомных масс, начинающиеся с типично металлического элемента (щелочного металла) через амфотерные и заканчивающиеся типично неметаллическим элементом (галогеном). Инертные газы, в то время еще неизвестные, в таблице отсутствуют. Таких периодов было намечено 7.

Если в первом варианте системы Менделеева цепь логического и конструктивного усложнения представлялась как отдельный элемент — ряд сходных элементов — совокупность рядов, то в этом варианте: отдельный элемент — ряд (группа) — вся система.

Д. И. Менделеев обводит рамкой таблицу со всех сторон, но не подводит черты снизу, так как не считает систему закончен-

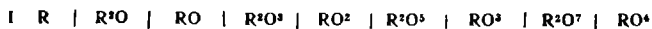
5.2. Подлинная периодическая система Менделеева (элементы, открытые с 1906 по 1969 г., должны быть поставлены на места, намеченные Менделеевым)

Периодическая система элементов по группам и рядам

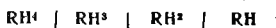
ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ:

Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ:										
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1		Водород H 1,008	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	Гелий He 4,0	Литий Li 7,03	Бериллий Be 9,1	Бор B 11,0	Углерод C 12,0	Азот N 14,01	Кислород O 16,00	Фтор F 19,0			
3	Неон Ne 19,9	Натрий Na 23,05	Магний Mg 24,36	Алюминий Al 27,1	Кремний Si 28,2	Фосфор P 31,0	Сера S 32,06	Хлор Cl 35,45			
4	Аргон Ar 38	Калий K 39,15	Кальций Ca 40,1	Скандий Sc 44,1	Титан Ti 48,1	Ванадий V 51,2	Хром Cr 52,1	Марганец Mn 55,0	Железо Fe 55,9	Кобальт Co 59	Никель Ni 59 (Cu)
5		Медь Cu 63,6	Цинк Zn 65,4	Галлий Ga 70,0	Германий Ge 72,5	Мышьяк As 75	Селен Se 79,2	Бром Br 79,95			
6	Криптон Kr 81,8	Рубидий Rb 85,5	Стронций Sr 87,6	Иттрий Y 89,0	Цирконий Zr 90,6	Ниобий Nb 94,0	Молибден Mo 96,0	—	Рутений Ru 101,7	Родий Rh 103,0	Палладий Pd 106,5 (Ag)
7		Серебро Ag 107,93	Кадмий Cd 112,4	Индий In 115,0	Олово Sn 119,0	Сурьма Sb 120,2	Теллур Te 127	Йод I 127			
8	Ксенон Xe 128	Цезий Cs 132,9	Барий Ba 137,4	Лантан La 138,9	Церий Ce 140,2	—	—	—	—	—	—
9		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	Иттербий Yb 173	—	Тантал Ta 183	Вольфрам W 184	—	Осмий Os 191	Иридий Ir 193	Платина Pt 194,8 (Au)
11		Золото Au 197,2	Ртуть Hg 200,0	Таллий Tl 204,1	Свинец Pb 206,9	Висмут Bi 208,5	—	—	—	—	—
12	—	—	Радий Ra 225	—	Торий Th 232,5	—	Уран U 238,5	—	—	—	—

Высшие солеобразные окислы:



Высшие газообразные водородные соединения



Д. Менделеев

ной. Обрыв последовательности элементов на уране не представляется ему окончательным решением, и в первых изданиях он продолжает ряд далее, ставя вопрос о необходимости изучения урана для поисков более тяжелых элементов. Открытие трансуранических элементов оправдало и это предвидение. В построение системы Д. И. Менделеев закладывает принцип усиления электроположительных, металлических свойств элементов влево, а электроотрицательных, неметаллических — вправо. Поэтому в его длинной развернутой таблице крайнее левое положение занимают щелочные металлы, правее расположены щелочноземельные элементы, металлы подгруппы скандия, титана и т. д. вплоть до наиболее электроотрицательных элементов — галогенов.

Этот же принцип Д. И. Менделеев строго соблюдает и внутри каждой группы при расположении элементов главных подгрупп и переходных металлов. Действительно, наиболее электроположительные металлы располагаются в I группе слева от более электроотрицательных меди, серебра и золота. Во II группе щелочноземельные металлы с ярко выраженными электроположительными свойствами располагаются слева от заметно более электроотрицательных элементов подгруппы цинка. В III группе слева Д. И. Менделеев располагает скандий, иттрий и лантан, обладающие типичными металлическими свойствами, а справа — амфотерные, значительно более электроотрицательные элементы подгруппы бора: алюминий, галлий, индий и таллий. В IV группе на том же основании подгруппа титана располагается слева от подгруппы углерода. Во всех остальных группах подгруппы переходных металлов находятся слева от неметаллических элементов главных подгрупп.

Далее Д. И. Менделеев размещает внутри системы церий (IV группа), иттербий (III группа), торий (IV группа), уран (VI группа), оставляя 16 мест для остальных лантаноидов и места для актиния (III группа) и протактиния (V группа). В статье «О применимости периодического закона к церитовым элементам» (1871 г.) он пишет: «Если бы закон не был общ, если бы он не давал ключа к разрешению вопросов, относящихся к элементам, то, я думаю, встретились бы затруднения, родились бы исключения, столь несвойственные истинным численным законам природы, остались бы *corps à serie*, но этого не произошло, все известные элементы подошли под зависимость, открываемую законом... что и составляет убедительное доказательство его верности».

В последнем издании «Основ химии» (Спб., 1906. С. VII) Д. И. Менделеев пишет: «Между Ce-140 и Ta-183 недостает целого большого периода, но ряд редких элементов (изучение их неполно), например Pr-141, Nd-144, Sm-150, Eu-152, Gd-157, Tb-160, Ho-165, Er-166, Tu-171 и Yb-173, представляют по современным сведениям вес атома, как раз заполняющий этот промежуток, а поэтому в указанном месте периодическая система элементов представляет своего рода разрыв, требующий новых изысканий». Д. И. Менделеев, не зная точно числа лантаноидов, равного, как

теперь известно, 14, и не имея достаточно подробных данных об их свойствах, естественно, не мог точно расположить эти элементы по группам, тем более что нарастание их атомных масс с увеличением атомного номера происходит аномально. Однако он совершенно определенно указал, что они должны быть размещены в восьмом, девятом и десятом рядах 6-го периода, и черточками отметил, где именно. Такое размещение лантаноидов и актиноидов было сделано Д. И. Менделеевым еще в 1870 г. по совершенно принципиальным соображениям и сохранилось без изменения во всех его трудах вплоть до последнего издания «Основ химии». Он не допускал возможности какого-либо иного решения вопроса и ни в одной из своих многочисленных работ по периодическому закону не отступал от этой принципиальной точки зрения.

Современные формы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. В связи с открытием новых элементов, уточнением их свойств и аналогий между ними появлялись и новые варианты изображения периодического закона — таблицы, графики, модели. Общее число всех опубликованных вариантов превышает 500.

Однако распространение и применение получили лишь немногие из них. К ним относятся: таблица *короткой* формы (8-групповой или 8-клеточный вариант) и таблица *длинной* формы (32-клеточный вариант). В основе этих двух форм лежат второй и первый варианты менделеевских таблиц. Рассмотрим их более подробно.

По сравнению с менделеевским в современном 8-групповом варианте короткой формы таблицы (см. форзац в начале книги) имеются некоторые изменения. Так, водород помещается над галогенами (это его основное место). Инертные газы в связи с их выявленными химическими свойствами размещаются в VIII группе в качестве главной ее подгруппы. А 3 триады — железо, кобальт, никель и их аналоги — составляют побочные подгруппы VIII группы. Эта группа особая по своей конструкции. Так как каждая из остальных семи групп состоит из одной главной и одной побочной подгруппы, то общее число главных подгрупп — 8, число же побочных — 10.

14 элементов, называемых лантаноидами, и 14, называемых актиноидами, расположение которых по группам встретило затруднения, размещают двумя рядами под основной таблицей. Тем самым образуются как бы дополнительные лантаноидно-актиноидные подгруппы. Если учесть, что главные подгруппы делятся на две неравные части: первые 2 и остальные 6, то получается не 3, а 4 типа подгрупп и число подгрупп каждого типа — 2—6—10—14. Эти подгруппы называются электронными семействами: *s*-семейство (2); *p*-семейство (6); *d*-семейство (10); *f*-семейство (14) (см. форзац в конце книги).

Уточнились по сравнению с таблицей 1871 г. и периоды. Ныне их 7, и каждый заканчивается (седьмой, незаконченный, должен заканчиваться) инертным газом. Нумерация элементов, соответствующая менделеевской расстановке их в целом по возрастанию

атомных масс, но с известными тремя исключениями (аргон—калий; кобальт—никель; теллур—йод), в точности совпадает с последовательностью возрастания зарядов ядер элементов. Очень важно понятие — *место элемента* в системе, занимаемая им клетка — это координаты элемента, указывающие на его номер, на номер периода, номер группы и на тип подгруппы, или электронное семейство.

В периодической системе изменение свойств элементов и их сравнение прослеживают по трем направлениям: горизонтальному, вертикальному и диагональному.

По горизонтальному направлению (по периодам или их рядам) слева направо усиливается окислительная способность атомов, т. е. присоединение электронов, и ослабевает восстановительная, т. е. отдача электронов. Если взять простые вещества, соответствующие элементам, то по этому направлению усиливается их неметалличность (уменьшается металличность). По вертикальному направлению, т. е. сверху вниз по подгруппам, картина изменения свойств атомов и простых веществ обратная.

Пересечение всех трех направлений получило название «звездности» системы. Большинство элементов находится в окружении восьми других элементов: четырех, расположенных по вертикали и горизонтали, и четырех — по диагоналям. Свойства элементов Mg и Tc будут средними из свойств их 4 главных и 4 дополнительных соседей (рис. 5.3). Используя это качество системы, Менделеев сделал изумительные по точности предсказания свойств еще неизвестных элементов.

Следует отметить, что имеется в виду общая тенденция изменения свойств по этим трем направлениям. На отдельных участках периодов и подгрупп могут быть отклонения, вызванные особенностями строения атомов элементов. Причем изменение свойств по горизонтальному направлению осуществляется в малых периодах большими скачками. Это приводит к резкому различию двух элементов — соседей по периоду. Как мало сходства, например, в свойствах простых веществ, отвечающих элементам: углерод и азот. Иначе говоря, элементы малых периодов, включающих наиболее типичные неметаллы, сильно индивидуализированы.

В больших же периодах изменение происходит более плавно. На отдельных участках этих периодов наблюдается совсем незначительное изменение свойств (металличности). В таких случаях принято говорить о химических семействах. Например, семейство железа (железо — кобальт — никель), семейство лантана и др.

Рассмотрим таблицу *длинной формы*, менее компактную, но в которой наглядно отражено деление элементов на четыре категории, или электронных семейства. Это деление чрезвычайно важно. Оно показывает, на какой подуровень (*s*, *p*, *d*, *f*) поступает *очередной* электрон каждого последующего элемента. У элементов *s*- или *p*-семейств очередной электрон поступает на *s*- или *p*-подуровень *внешнего* уровня; у элементов *d*-семейства — *d*-подуровень *предвнешнего* уровня; у элементов *f*-семейства очередной

электрон поступает, как правило, на *f*-подуровень предпредвнешнего уровня.

s-Элементы образуют две (IA и IIA) подгруппы. *p*-Элементы образуют шесть (IIIA—VIIIA) подгрупп. Все эти восемь подгрупп соответствуют главным подгруппам короткой формы. *s*-Элементы образуют десять (IB—XVB) подгрупп, отвечающих десяти побочным подгруппам короткой формы. *d*-Элементы образуют 14 коротких пронумерованных подгрупп, как и в таблице короткой формы. Общее число подгрупп $2 + 6 + 10 + 14 = 32$.

В I периоде находятся 2 элемента (H и He), принадлежащие одному *s*-семейству. Во II и III периодах содержится по 8 элементов двух семейств: по 2 *s*-элемента и по 6 *p*-элементов. В IV и V периодах находятся элементы трех семейств: по 2 *s*-элемента, по 10 *d*-элементов и по 6 *p*-элементов, т. е. всего 18 элементов.

В VI периоде представлены элементы четырех электронных семейств: 2 *s*-элемента, 14 *f*-элементов 10 *d*-элементов и 6 *p*-элементов. Всего в VI периоде 32 элемента. То же должно повториться, если он будет закончен, и в VII периоде. Так как самый длинный период содержит 32 элемента, то он и определяет конструкцию данной таблицы, состоящей из 32 подгрупп.

Довольно обособленно в этом варианте таблицы распределены металлы и неметаллы. Все 22 неметалла находятся в верхней части. Как правило, это *p*-элементы, за исключением водорода и гелия (*s*-элементы). Металлы занимают всю остальную таблицу. Они охватывают все элементы *s*-, *d*- и *f*-семейств и часть *p*-элементов. Как видно, групп в этой таблице нет, их необходимо воссоздавать сложением Ia и Ib подгрупп (I группа), IIa и IIb (II группа) и т. д.

Периодический закон и периодическая система являются новым методом (инструментом) познания в химии.

Д. И. Менделеев, используя метод атом-анalogии, или «звездность», предсказал 11 еще неизвестных элементов: экацезия, экабария, экабора, экаалюминия, экаланта, экасилиция, экатантала, экателлура, экамарганца, двимарганца и экайода.

Как сам Д. И. Менделеев, так и химики всех стран с волнением ожидали открытия этих элементов, предсказанных на основе периодического закона и периодической системы. Предвидение (а предвидение — это цель науки) блестяще подтвердилось: в 1875, 1879 и 1886 гг. были открыты галлий, скандий и германий — элементы с атомными массами 45, 68 и 70.

Li	Be	B
Na	Mg	Al
K	Ca	Sc

Cr	Mn	Fe
	Tc	Ru
Mo		
W	Re	Os

5.3. Схема «звездности» периодической системы

После этого периодический закон и система Д. И. Менделеева получили всеобщее признание, а периодическая система стала в руках химиков своеобразной картой, которая руководила поисками новых элементов, контролировала и проверяла открытия химиков.

Однако Д. И. Менделеев не смог ответить на ряд вопросов: причина периодичности свойств элементов; периодичность по рядам через 2, 8, 18 элементов, связь главных и побочных групп, количество элементов в периоде, несоответствие в расположении Ag и K, Te и I, сколько элементов между H и He, положение лантаноидов, положение инертных газов, какова верхняя граница таблицы. Ответы на эти вопросы были получены только после открытия строения атома.

§ 4. РАЗВИТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Периодический закон и периодическая система получили свое полное подтверждение и дальнейшее развитие при установлении строения атомов элементов.

Мозли в результате исследования рентгеновских спектров элементов показал, что положительный заряд атома элемента численно равен порядковому номеру в периодической системе. Следовательно, химическая природа элемента определяется не массой (атомным весом), а новой величиной — зарядом ядра или порядковым номером.

Периодически изменяющиеся свойства элементов стали связывать не с величиной атомного веса, а с величиной заряда ядра или порядкового номера.

Периодический закон претерпел некоторую эволюцию. Теперь его формулируют так: *свойства элементов являются периодической функцией положительного заряда ядра атомов элементов.* Это позволило установить, что в первом периоде находятся всего 2 элемента: H и He; подтвердить правильность расположения аргона и калия, теллура и йода, кобальта и никеля, ибо расположение их Д. И. Менделеевым отвечало величинам положительных зарядов ядра; позволило установить заряды ядер лантаноидов и их количество.

В связи с этим претерпели эволюцию и некоторые основные понятия химии, например понятие элемента. *Элемент — это вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра (или занимающих одно и то же место в таблице Менделеева).*

§ 5. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРЫ АТОМОВ

Самое замечательное свойство периодической системы то, что она, по существу, отображает строение атома любого элемента. Распределение элементов по периодам и по категориям подгрупп

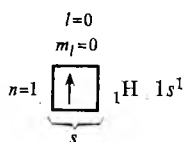
в точности отвечает распределению очередных электронов этих элементов по уровням и подуровням электронной оболочки. Как известно из строения атома, формирование электронной оболочки атома подчиняется двум принципам: принципу наименьшей энергии и принципу Паули, уточняемым правилами Хунда и Клечковского. Максимальное число электронов на атомных энергетических уровнях и подуровнях представлено в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Максимальное число электронов на атомных энергетических уровнях и подуровнях

Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Возможные значения магнитного квантового числа m_l	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			на подуровне	на уровне	на подуровне	на уровне
$K (n = 1)$	$s (l = 0)$	0	1	1	2	2
$L (n = 2)$	$s (l = 0)$ $p (l = 1)$	0 -1, 0, +1	1 3	} 4	2 6	8
$M (n = 3)$	$s (l = 0)$ $p (l = 1)$ $d (l = 2)$	0 -1, 0, +1 -2, -1, 0, +1, +2	1 3 5	} 9	2 6 10	} 18
$N (n = 4)$	$s (l = 0)$ $p (l = 1)$ $d (l = 2)$ $f (l = 3)$	0 -1, 0, +1 -2, -1, 0, +1, +2 -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	1 3 5 7	} 16	2 6 10 14	} 32

Электронная структура атомов элементов I—III периодов. Первый элемент менделеевского ряда — водород



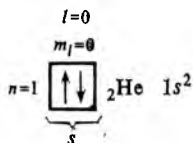
имеет ядро, несущее один элементарный положительный заряд, и в поле ядра движется один электрон. Если атом не возбужден, а находится в нормальном состоянии, электрон будет находиться на

первом энергетическом уровне (см. табл. 5.1). Движение этого электрона характеризуется значениями квантовых чисел $n=1$, $l=0$, $m_l=0$ и $m_s=1/2$. Таким образом, это будет s -орбиталь, которую можно представить в виде сферически-симметричного облака.

Чтобы оторвать электрон от ядра атома водорода, надо затратить энергию в 1312 кДж/моль (см. табл. 4.10). Прочность связи довольно значительна.

Электронная структура атома водорода $1s^1$ (читается «один эс один»). На графической схеме слева указан номер уровня, или значение главного квантового числа n , а справа — подуровень s ; s -орбиталь условно обозначена квадратом (квантовая ячейка).

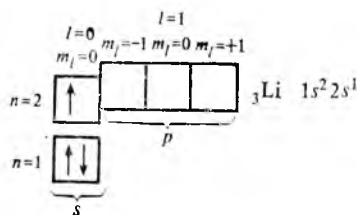
Второй по порядку элемент — гелий



Заряд его ядра равен двум элементарным положительным зарядам, и, следовательно, в поле ядра движутся 2 электрона. Минимальной энергии атома, т. е. его нормальному состоянию, будет отвечать движение обоих электронов на первом энергетическом уровне, следовательно, оба электрона будут расположены на s -орбиталях, ибо других орбиталей на первом уровне нет.

Таким образом, оба электрона характеризуются значением квантовых чисел $n=1$, $l=0$ и $m_l=0$ и их состояние отличается только тем, что для одного электрона четвертое квантовое число $m_s=+1/2$, а для другого $m_s=-1/2$. Как видно, принцип Паули, требующий, чтобы электроны в атоме отличались значением хотя бы в отношении одного квантового числа, соблюдается. Электронная формула ${}_2\text{He} 1s^2$. Ионизационный потенциал атома гелия значительно выше, чем атома водорода, и составляет 2372 дДж/моль что свидетельствует о прочности связи электронов атома гелия с ядром. Закончен первый период и закончен первый уровень.

Третий элемент — литий



начинает второй период, он имеет заряд ядра, равный трем элементарным положительным зарядам, и, следовательно, 3 электро-

Распределение элект

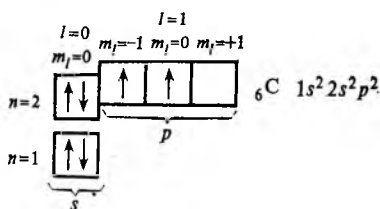
Слой	K	L	M	N		Слой	K	L	M	N
n	1	2	3	4		n	1	2	3	4
l	0	0 1	0 1 2	0 1		l				0 1 2 3
подуровень	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p		подуровень				4s 4p 4d 4f
1 H	1					37 Rb	2	8	18	2 6
2 He	2					38 Sr	2	8	18	2 6
3 Li	2	1				39 Y	2	8	18	2 6 1
4 Be	2	2				40 Zr	2	8	18	2 6 2
5 B	2	2 1				41 Nb	2	8	18	2 6 4
6 C	2	2 2				42 Mo	2	8	18	2 6 5
7 N	2	2 3				43 Tc	2	8	18	2 6 5
8 O	2	2 4				44 Ru	2	8	18	2 6 7
9 F	2	2 5				45 Rh	2	8	18	2 6 8
10 Ne	2	2 6				46 Pd	2	8	18	2 6 10
11 Na	2	2 6	1			47 Ag	2	8	18	2 6 10
12 Mg	2	2 6	2			48 Cd	2	8	18	2 6 10
13 Al	2	2 6	2 1			49 In	2	8	18	2 6 10
14 Si	2	2 6	2 2			50 Sn	2	8	18	2 6 10
15 P	2	2 6	2 3			51 Sb	2	8	18	2 6 10
16 S	2	2 6	2 4			52 Te	2	8	18	2 6 10
17 Cl	2	2 6	2 5			53 I	2	8	18	2 6 10
18 Ar	2	2 6	2 6			54 Xe	2	8	18	2 6 10
19 K	2	2 6	2 6	1		55 Cs	2	8	18	2 6 10
20 Ca	2	2 6	2 6	2		56 Ba	2	8	18	2 6 10
21 Sc	2	2 6	2 6 1	2		57 La	2	8	18	2 6 10
22 Ti	2	2 6	2 6 2	2		58 Ce	2	8	18	2 6 10 1
23 V	2	2 6	2 6 3	2		59 Pr	2	8	18	2 6 10 3
24 Cr	2	2 6	2 6 5	1		60 Nd	2	8	18	2 6 10 4
25 Mn	2	2 6	2 6 5	2		61 Pm	2	8	18	2 6 10 5
26 Fe	2	2 6	2 6 6	2		62 Sm	2	8	18	2 6 10 6
27 Co	2	2 6	2 6 7	2		63 Eu	2	8	8	2 6 10 7
28 Ni	2	2 6	2 6 8	2		64 Gd	2	8	18	2 6 10 7
29 Cu	2	2 6	2 6 10	1		65 Tb	2	8	18	2 6 10 9
30 Zn	2	2 6	2 6 10	2		66 Dy	2	8	18	2 6 10 10
31 Ga	2	2 6	2 6 10	2 1		67 Ho	2	8	18	2 6 10 11
32 Ge	2	2 6	2 6 10	2 2		68 Er	2	8	18	2 6 10 12
33 As	2	2 6	2 6 10	2 3		69 Tm	2	8	18	2 6 10 13
34 Se	2	2 6	2 6 10	2 4		70 Yb	2	8	18	2 6 10 14
35 Br	2	2 6	2 6 10	2 5		71 Lu	2	8	18	2 6 10 14
36 Kr	2	2 6	2 6 10	2 6						

Таблица 5.2

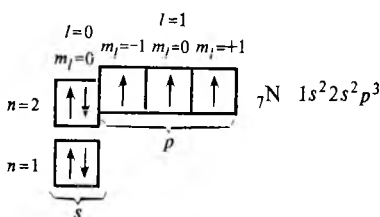
ронов в атомах

O			P	Слой	K	L	M	N	O				P			Q
5			6	n	1	2	3	4	5				6			7
0	1	2	0	l					0	1	2	3	0	1	2	0
5s 5p 5d			6s	подуровень					5s 5p 5d 5f				6s 6p 6d			7s
1				72 Hf	2	8	18	32	2	6	2			2		
2				73 Ta	2	8	18	32	2	6	3			2		
2				74 W	2	8	18	32	2	6	4			2		
2				75 Re	2	8	18	32	2	6	5			2		
1				76 Os	2	8	18	32	2	6	6			2		
1				77 Ir	2	8	18	32	2	6	7			2		
2				78 Pt	2	8	18	32	2	6	9			1		
1				79 Au	2	8	18	32	2	6	10			1		
1				80 Hg	2	8	18	32	2	6	10			2		
0				81 Tl	2	8	18	32	2	6	10			2	1	
1				82 Pb	2	8	18	32	2	6	10			2	2	
2				83 Bi	2	8	18	32	2	6	10			2	3	
2	1			84 Po	2	8	18	32	2	6	10			2	4	
2	2			85 At	2	8	18	32	2	6	10			2	5	
2	3			86 Rn	2	8	18	32	2	6	10			2	6	
2	4															
2	5															
2	6															
2	6	1		87 Fr	2	8	18	32	2	6	10			2	6	1
2	6		1	88 Ra	2	8	18	32	2	6	10			2	6	2
2	6	1		89 Ac	2	8	18	32	2	6	10			2	6	1
2	6	1		90 Th	2	8	18	32	2	6	10			2	6	2
2	6		1	91 Pa	2	8	18	32	2	6	10	2		2	6	1
2	6			92 U	2	8	18	32	2	6	10	3		2	6	1
2	6			93 Np	2	8	18	32	2	6	10	4		2	6	1
2	6			94 Pu	2	8	18	32	2	6	10	6		2	6	
2	6			95 Am	2	8	18	32	2	6	10	7		2	6	
2	6	1		96 Cm	2	8	18	32	2	6	10	7		2	6	1
2	6			97 Bk	2	8	18	32	2	6	10	8		2	6	1
2	6			98 Cf	2	8	18	32	2	6	10	10		2	6	
2	6			99 Es	2	8	18	32	2	6	10	11		2	6	
2	6			100 Fm	2	8	18	32	2	6	10	12		2	6	
2	6			101 Md	2	8	18	32	2	6	10	13		2	6	
2	6			102 No	2	8	18	32	2	6	10	14		2	6	
2	6	1		103 Lr	2	8	18	32	2	6	10	14		2	6	1
				104 Ku	2	8	18	32	2	6	10	14		2	6	3
				105 Ns	2	8	18	32	2	6	10	14		2	6	2
				106 E-W												
				107 E-Re												
				108												

Следует отметить, что атом углерода имеет на p -подуровне два электрона, которые, согласно правилу Хунда, занимают первый и второй — p -подуровни и не образуют электронной пары.

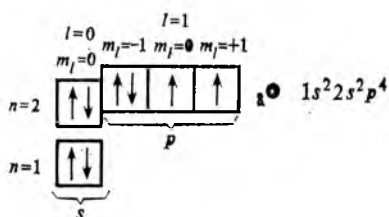


У следующего атома — азота

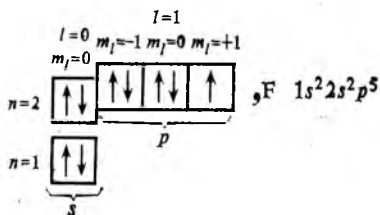


3 непарных электрона, так что все p -подуровни второго энергетического уровня имеют по одному электрону.

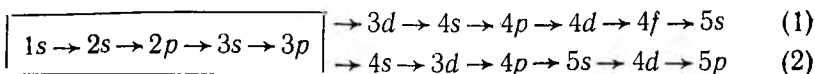
У атома кислорода



на одном p -подуровне появляется второй электрон и остаются 2 непарных электрона; у атома фтора

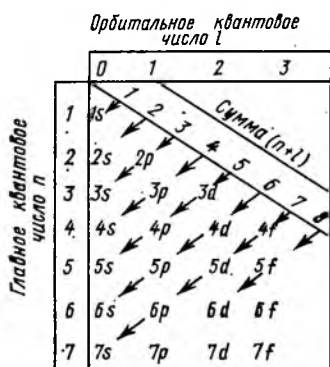


ных мест — свободен весь $3d$ -подуровень с пятью орбиталями. И далее заполнение элементами периодов пойдет быстрее заполнения соответствующих по номеру уровней. Отметим также, что для первых восемнадцати элементов электронная оболочка заполнялась в полном соответствии с идеальной последовательностью согласно схеме квантования (см. табл. 5.1).



Затем эта строгая последовательность нарушается и вместо естественного продолжения по линии (1) наблюдается более сложный порядок заполнения по линии (2). Это результат экранирования

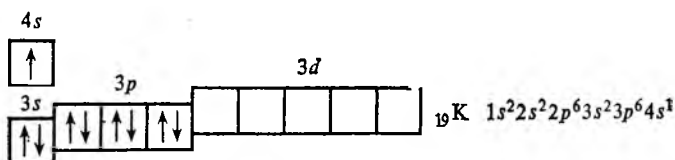
ядра накапливающимися электронами. Новые электроны притягиваются к ядру слабее, отходят от ядра на более дальние уровни, оставляя временно пустые ячейки на более близких уровнях. Заполнение их будет происходить с «запаздыванием» у последующих элементов. Принцип наименьшей энергии при этом не нарушается. Именно такая непоследовательность заполнения отвечает возрастанию энергии электронов в соответствии с возрастанием, по правилу Клечковского, суммы $(n+l)$ главного и орбитального квантовых чисел.



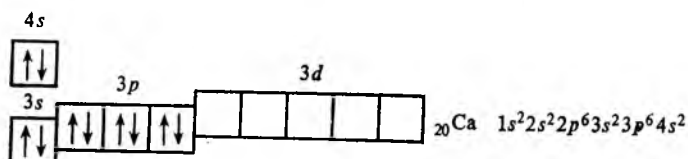
5.4. Схема последовательности заполнения электронных энергетических подуровней в атоме

стаию суммы главного и побочного квантовых чисел (рис. 5.4). Если 2 электрона имеют одинаковое значение $n+l$, то заполнение идет от меньших значений n к большим (или от больших значений l к меньшим). Это отвечает принципу наименьшей энергии.

Электронная структура атомов элементов IV и V периодов. У элементов V периода № 19 (К)

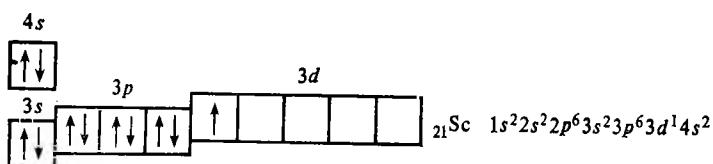


и № 20 (Ca)

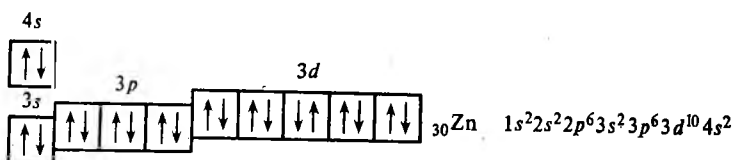


очередные электроны направляются на $4s$ -подуровень, энергетически более выгодный. Сумма $n+l$ для $3d$ -состояния равна 5, а для $4s$ -состояния она составляет 4. Поэтому электронная структура калия (Ar) $4s^1$; Ca—(Ar) $4s^2$.

У последующих десяти элементов побочных подгрупп от № 21 (Sc)



до № 30 (Zn)



их десяти очередным электронам энергетически более выгоден $3d$ -подуровень, чем $4p$. Хотя сумма $n+l$ для обеих подуровней одинакова и равна 5, преимущество, по Клечковскому, имеет подуровень более близкого к ядру уровня с меньшим значением главного квантового числа n .

Заполнение пяти орбиталей $3d$ -подуровня и здесь будет происходить в соответствии с правилом Хунда. Сначала происходит заселение неспаренными электронами от № 21 (Sc) до № 26 (Mn) (см. табл. 5.2), а затем спаривание от № 26 (Fe) до № 30 (Zn).

Обратите внимание, что имеются два «провала» электронов $4s \rightarrow 3d$ у хрома и меди.

У элементов IV периода 5-го ряда (нечетного) № 31 (Ga) — 36 (Kr) очередные 6 электронов займут три орбитали $4p$ -подуровня (табл. 5.3). Тогда общая последовательность заполнения электронами состояний у атома криптона $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$, что отвечает полной электронной формуле его $1s^2 | 2s^2 2p^6 | 3s^2 3p^6 3d^{10} | 4s^2 4p^6$ или упрощенной $2|8|18|8$.

У восемнадцати элементов V периода повторяется та же последовательность заполнения, что и в IV периоде. Только вместо заполнения подуровней $4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p$ будут заполняться подуровни $5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$ (см. табл. 5.2).

Таблица 5.3

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ (по Некрасову)

		Группы										VII VIII									
		I	II	III	IV	V	VI					H	He	1							
		Li	Be	B	C	N	O	F	Ne					2							
		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar					3							
		Триады																			
Периоды	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	4	
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	5	
	6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	6	
	7	Fr	Ra	Ac																	7
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	Ряды аналогов	

Электронная структура атомов элементов VI и VII периодов.

В VI периоде первые два элемента № 55 (Cs) и № 56 (Ba) очередные электроны направляют на s -подуровень (см. табл. 5.2). У элемента III группы лантана № 57 очередной электрон начинает $5d$ -подуровень ($6s^2 5d^1$). Однако последующие 14 элементов от Ce (58) до Lu (71) очередные электроны направляют на третий снаружи уровень $4f$ (см. табл. 5.2). От Hf (72) до Hg (80) продолжается заполнение $5d$ -подуровня. Элементы Tl (81)—Ru (86) очередные электроны направят в $6p$ -подуровень. Таким образом, в VI периоде всего 32 элемента. Начинается он с заполнения очередными электронами s -орбиталей и заканчивается по-прежнему заполнением трех p -орбиталей ($6s^2 6p^2$). VII период не окончен, но он должен быть аналогичен VI периоду.

По тому, какой подуровень заполняется очередными электронами, элементы разделяются на 4 семейства: s , p , d и f .

При рассмотрении электронных структур атомов элементов связь системы элементов со строением атомов становится очевидной.

Наблюдая последовательности закономерного заполнения электронами уровней, можно составить схему конструкции периодической системы на основе структуры электронных оболочек атомов

Период

1	s^1	s^2
---	-------	-------

$1s^2$

Число
элементов
2

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

$2s^2 2p^6$

8

$3s^2 3p^6$

8

Вклинивание $3d$ - и $4d$ - подуровней:

4	s^1	s^2	$d^1 \dots d^{10}$	$p^1 \dots p^6$
5	s^1	s^2	$d^1 \dots d^{10}$	$p^1 \dots p^6$

$4s^2 3d^{10} 4p^6$

18

$5s^2 4d^{10} 5p^6$

18

Вклинивание $4f$ - и $5f$ - подуровней

6	s^1	s^2	d^1	$f^1 \dots f^{14}$	$d^2 \dots d^{10}$	$p^1 \dots p^6$
7	s^1	s^2	d^1	$f^1 \dots f^{14}$	$d^2 \dots d^{10}$	$p^1 \dots p^6$

$6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^6$

32

$7s^2 6d^{10} 5f^{14} 7p^6$

32

Следовательно, в заполнении электронных оболочек атомов элементов можно отметить следующие закономерности:

1. Номер периода совпадает со значением главного квантового числа внешнего уровня.

2. Номер периода обычно совпадает с числом заполняемых электронами уровней у элементов этого периода. Единственное исключение — лантаний (V период, четыре уровня).

3. Максимально возможное число элементов в периодах и максимальное число электронов на квантовых уровнях — 2, 8, 18, 32 — равно удвоенному квадрату главного квантового числа $2n^2$. Так, в I периоде 2, во II — 8 и т. д.

4. Каждый период начинается с заполнения s -подуровня нового квантового уровня и заканчивается заполнением p -подуровня этого же уровня.

5. В каждом большом периоде начиная с IV, с элементов III группы иттрия, лантана и актиния идет заполнение не внешнего энергетического уровня, а предвнешнего d -подуровня.

6. У элементов группы лантаноидов и актиноидов идет заполнение предпредвнешнего подуровня f .

7. Атомы элементов I—III периодов содержат на внешнем уровне число электронов на s - и p -орбиталях, равное номеру группы, в которой находится данный элемент. Это так называемые валентные электроны.

8. У атомов элементов нечетных рядов 3, 5, 7, 9 больших периодов на внешнем уровне также содержится число s - и p -валентных электронов, равное номеру группы.

9. Атомы элементов четных рядов (4, 6, 8, 10) больших периодов содержат не более двух электронов на s -подуровне. Это элементы металлического характера.

10. Атомы инертных газов имеют на внешнем уровне 8 электронов, два из которых расположены на s -, а 6 — на p -подуровне.

Такое электронное строение определяет расположение инертных газов в конце периодов (в VIII группе).

11. У элементов главных, или А-подгрупп, идет заполнение электронами *s*- и *p*-подуровней внешнего уровня, и валентными могут быть только эти электроны (например, у № 17 Cl $3s^2p^5$).

12. У элементов побочных, или В-подгрупп, идет заполнение электронами *d*-подуровня предвнешнего уровня, и валентными могут быть как электроны внешнего уровня, так и электроны предвнешнего *d*-подуровня (например, у № 23 V $3d^34s^2$).

13. У элементов лантаноидно-актиноидных подгрупп идет заполнение электронами предпредвнешнего уровня, и валентными могут быть электроны *s*-орбитали внешнего уровня, один электрон, расположенный на *d*-орбитали, и какое-то число электронов, расположенных на *f*-орбитали предвнешнего уровня (например, у № 92 U $5f^36d^17s^2$).

Таким образом, периодическая система элементов предстает перед нами как структурограмма строения атома любого ее элемента. Можно устанавливать электронное строение любого атома не только на основе той фактической последовательности заполнения подуровней, о которой говорилось, но и на основе самой таблицы. Это делается последовательным переходом от элемента к элементу вплоть до заданного и установлением по его положению в системе, какие уровни и подуровни заполняются. При этом необходимо учитывать указанные выше закономерности и особенности заполнения.

Например, элемент гафний № 72, находящийся в VI периоде в 8-м (четном) ряду, должен иметь 72 электрона, расположенных на 6 энергетических уровнях; полностью заняты электронами 4 уровня, на внешнем (шестом) два электрона на *s*-орбитали; так как Hf находится после лантана, у него заполняется второй снаружи уровень, *5d*-подуровень, где имеются 2 электрона; стоит после лантаноидов, следовательно, *4f*-подуровень полностью заполнен и содержит 14 электронов. Поэтому его электронные состояния будут заполняться в следующей последовательности:

$$1s^2 | 2s^2 2p^6 | 3s^2 3p^6 | 4s^2 3d^{10} 4p^6 | 5s^2 4d^{10} 5p^6 | 6s^2 4f^{14} 5d^2 | .$$

Его электронная структура будет следующая:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2 .$$

Это элемент *d*-семейства, поэтому валентными являются $5d^2 6s^2$ -электроны.

Квантовомеханические представления о строении электронных оболочек позволяют установить наличие периодичности в их строении:

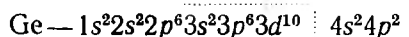
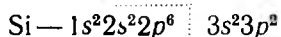
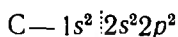
1) по мере увеличения зарядов атомных ядер периодически начинают заполняться электронами новые энергетические уровни в атомах и периодически повторяется последовательность заполнения подуровней;

2) с увеличением зарядов ядер атомов периодически повторяются электронные структуры атомов;

3) элементы-аналоги, закономерно появляющиеся в периодической системе, характеризуются одинаковым строением наружных электронных уровней.

Следовательно, причина периодичности свойств элементов установлена, она заложена в периодичности изменения строения электронных уровней.

Физический смысл периодического закона состоит в том, что периодическое изменение свойств элементов находится в полном соответствии с периодически возобновляющимися на все более высоких энергетических уровнях сходными электронными структурами атомов. С их закономерным изменением закономерно изменяются физические и химические свойства. Так образуются подгруппы системы, т. е. вертикальные ряды элементов-аналогов по их электронной структуре. Например, в подгруппе углерода



Именно в этой аналогии строения внешних уровней и заключается причина близости свойств элементов подгруппы. Но в свою очередь периодическое появление сходных электронных структур является, как это полагают, функцией периодически повторяющихся на все более высоких внутриядерных уровнях нуклонных структур, т. е. корни периодичности следует искать в ядрах атомов.

Таблица 5.4

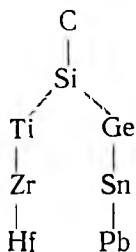
Степень окисления	а		Степень окисления	б	
	Электронная структура			Электронная структура	
	C	Si		Si	Tl
0	2 4	2 8 4	0	2 8 4	2 8 8 2 2
+2	2 2	2 8 2	+2	2 8 2	2 8 8 2
+4	2 0	2 8 0	+4	2 8 0	2 8 8 0
-4	2 8	2 8 8			

Электронная структура атомов и связь ее с периодичностью свойств позволили Б. В. Некрасову установить два или три различных случая аналогии между элементами одной и той же группы и представить периодическую систему элементов с указанием рядов аналогов (см. табл. 5.3). Одни из них — полные аналоги, так как имеют однотипные структуры внешних электронных уровней при любой заданной валентности или степени окисления. Это все подгруппы элементов больших периодов. Таковы, например, элементы-аналоги (обозначенные в табл. 5.3 сплошной чертой) II и III периодов — углерод и кремний (табл. 5.4, а).

Другие элементы — неполные аналоги: структура их атомов однотипна лишь при некоторых степенях окисления, исключая высшую. Например, углерод и кремний, с одной стороны, германий, олово и свинец — с другой.

Третьи элементы также аналоги неполные, но их структура однотипна только при высшей степени окисления, равной номеру группы (см. табл. 5.4, б).

Следовательно, IV группа может быть изображена более уточненно так:



ВТОРИЧНАЯ И ВНУТРЕННЯЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ

Рассмотрение аналогий элементов привело к открытию дополнительных видов периодичностей: вторичной и внутренней. Под вторичной периодичностью (ее можно назвать «вертикальной») подразумевают немонотонное изменение свойств элементов и их соединений сверху вниз по подгруппам, особенно по главным. Впервые это заметили Л. И. Бирон и С. А. Шукарев. Причина заключается в сжатии атомов вследствие заполнения электронами глубинных *d*- и *f*-подуровней и экранирования ими ядра атома. Это ведет к появлению лантаноидного сжатия — уменьшению радиуса атома от церия к лутетию. Вторичная периодичность хорошо наблюдается в изменении потенциалов ионизации элементов (рис. 5.5). Так, в подгруппе углерода при переходе от углерода к кремнию суммарный потенциал ионизации их внешних электронов уменьшается, так как $r_{\text{Si}} > r_{\text{C}}$. При переходе от кремния к германию аналогичный суммарный потенциал незначительно уменьшается, так как $r_{\text{Ge}} \approx r_{\text{Si}}$. Далее при переходе от германия к олову суммарный потенциал ионизации снова увеличивается: $r_{\text{Ge}} < r_{\text{Sn}}$ и т. д.

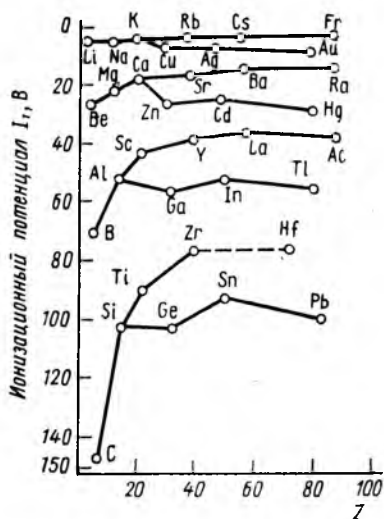
При движении в группах сверху вниз увеличение числа электронных уровней (увеличение размера атома) и увеличение заряда ядер воздействуют на изменение энергии ионизации элементов в противоположных направлениях. В главных подгруппах преобладает первый фактор, а в побочных — второй (см. табл. 4.9).

Особое значение для строения и свойств металлов, сплавов и соединений имеют характеристики элементов-аналогов, обусловленные различиями подвалентных оболочек при идентичности внешних валентных. Характерны изменения ионизационных потен-

циалов, обусловленные различиями предвнешних оболочек, в разной степени экранирующих заряд ядра и вызывающих немонотонное изменение энергии связи валентных электронов элементов-аналогов с атомными остатками (см. рис. 5.5). Такие же немонотонные отклонения характерны для электроотрицательности и атомных радиусов элементов-аналогов при движении сверху вниз, т. е. при возрастании атомного номера.

По мере увеличения количества электронных уровней радиусы атомов растут. Следует отметить, что для нахождения закономерностей в изменении размеров атомов в связи с положением элементов в периодической системе необходимо сравнивать однотипные структуры с одинаковым характером химической связи. Табл. 5.5 иллюстрирует сказанное на примере элементов главных подгрупп I—V групп, образующих однотипные кристаллические структуры.

При движении сверху вниз на изменение размеров атомов влияют два противоположно направленных фактора. С увеличением количества электронных уровней размер атома, очевидно, должен увеличиваться. Увеличение же заряда ядра должно приводить к сжатию электронных оболочек, т. е. к уменьшению размера атома. Второй фактор особенно проявляется в побочных подгруппах (табл. 5.6).



5.5. Вторичная периодичность в зависимости потенциалов ионизации от заряда ядра

Таблица 5.5

Атомные радиусы (Å) некоторых элементов для кристаллической структуры с координационным числом 12

Периоды	Группы					
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	
2	Li 1,55	Be 1,13	B 0,91	C 0,77	N 0,71	
3	Na 1,89	Mg 1,60	Al 1,43	Si 1,34	P 1,3	
4	K 2,36	Ca 1,97	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48	
5	Rb 2,48	Sr 2,15	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61	
6	Cs 2,68	Ba 2,21	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	

Перечисленные закономерные сдвиги приводят к ответвлению от элементов главных подгрупп подгрупп *d*- и *f*-переходных металлов, а также определяют взаимное расположение подгрупп в

каждой группе периодической системы. Наконец, различия внутренних оболочек при идентичности внешних объясняют немонотонные отклонения физико-химических свойств и характеристик элементов-аналогов и их соединений при движении от легких аналогов к тяжелым, например от бора к таллию, от углерода к свинцу, от меди к золоту, от ванадия и хрома к танталу и вольфраму и т. д. Особо резкие различия наблюдаются при переходе от самых легких элементов (лития, бериллия, бора, углерода, азота, кислорода, фтора) и к их более тяжелым аналогам (натрию, магнию, алюминию, кремнию, фосфору, сере, хлору и т. д.), а

Таблица 5.6

Атомные радиусы (А) некоторых элементов побочных подгрупп для кристаллических структур с координационным числом 12

Периоды	Группы								
	III ₆	IV ₆	V ₆	VI ₆	VII ₆	VIII ₆	VIII ₆	VIII ₆	IB
4	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28
5	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44
6	La 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Rc 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,38	Au 1,44

также при переходе от легких 3*d*-металлов (скандий — никель) к более тяжелым 4*d*- и 5*d*-переходным металлам (иттрий — палладий и лантан — платина).

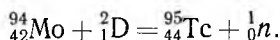
Эти сдвиги объясняют диагональное сходство физико-химических характеристик элементов и соединений соседних групп, например лития и магния, бора и кремния, бериллия и алюминия, титана и ниобия, ванадия и молибдена. Сходство внешних электронных оболочек обуславливает близость свойств элементов-аналогов в первом приближении, а различия подвалентных оболочек аналогов определяют их различия, крайне важные для установления структурных особенностей элементов и образуемых ими соединений.

Внутренняя, или «горизонтальная», периодичность — дополнительная периодичность в горизонтальных рядах *p*-, *d*- и *f*-элементов. Она обусловлена двухэтапным заполнением электронами *p*-, *d*- и *f*-орбиталей (сначала неспаренными, а затем спаренными, в соответствии с правилом Хунда; см. табл. 5.2). Это ведет к повторению валентностей у лантаноидов, а также к закономерным двухэтапным изменениям размеров радиусов атомов и ионов, теплот атомизации, энтальпий образования соединений, а также изменения изобарно-изотермического потенциала образования оксидов *d*-элементов и других свойств (см. рис. 14.4, 14.15—14.19, 14.22, 14.29, 14.31—14.69).

§ 6. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН, ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ

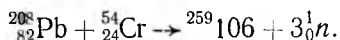
Периодический закон и периодическая система оказали неоценимую услугу для развития теории строения атома. В свою очередь, познание строения атома привело к эволюции как периодического закона, так и периодической системы. Наряду с установлением новой фундаментальной величины — положительного заряда ядра атома — и совпадением его с порядковым номером элемента в таблице Д. И. Менделеева, наряду с раскрытием физического смысла периодического закона, или причин периодичности, появилась возможность открытия целой плеяды новых элементов и конструирования периодов таблицы.

Синтез новых элементов. К 1973 г. все природные 87 элементов были открыты. Дальнейшее пополнение системы могло идти лишь за счет искусственного синтеза их. Возможности этого синтеза ограничиваются тем предельным значением заряда ядра, при котором ядро не будет распадаться в момент синтеза. В 1937 г. бомбардировкой ядер молибдена дейтронами был получен первый среди искусственных элементов — технеций:



Вслед за ним были синтезированы еще 15 элементов — от № 93 нептуния до 108 элемента.

В 1964 г. в Дубне в Объединенном институте ядерных исследований академиком Г. В. Флеровым с сотрудниками был получен элемент № 104 — курчатовий, в 1970 г. — № 105, а в 1973 г. — № 106 по следующей ядерной реакции:

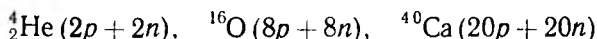


Нынешняя (для середины 80-х годов) искусственная верхняя граница периодической системы — достигнутый предел синтеза — отвечает значению $Z=108$. Первые трансурановые элементы — Np, Pu, Am и Cm сейчас уже можно получить в больших количествах в результате облучения урана и плутония в промышленных энергетических реакторах. Даже америций и кюрий ныне выделяют килограммами. Транскюриевоы элементы Bk, Cf и Fm в виде изотопов ${}^{249}\text{Bk}$, ${}^{249}\text{Cf}$, ${}^{253}\text{Es}$ и ${}^{257}\text{Fm}$ извлекаются химическими методами в количествах доли миллиграммов в год. Элементы второй сотни, начиная с Md, т. е. самые тяжелые актиноиды и известные трансактиноиды ($Z > 103$), можно получить только на ускорителях тяжелых частиц, причем в невеликом количествах.

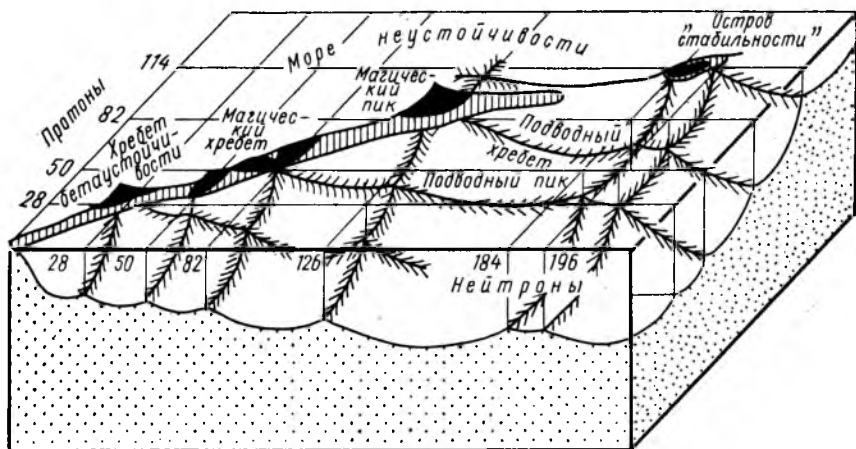
В Объединенном институте ядерных исследований в настоящее время ведутся работы по синтезу элемента № 114. Однако для трансурановых элементов характерна неустойчивость (нестабильность) их ядер. Причем она резко возрастает от плутония — $T_{1/2} = 50$ с до курчатовия $T_{1/2} = 0,4$ с. Поэтому сначала считали, что

синтез элементов с $Z > 106$ не имеет смысла. Однако развитие теории строения ядра атома это опровергает.

Согласно наиболее интересной из этих теорий — слоистой, или оболочечной, предложенной в 1948 г. американским физиком М. Гепперт-Майером и немецким физиком И. Иенсенем, считается, что нуклоны (протоны и нейтроны) в ядре распределяются так же по энергетическим уровням и подуровням, как и электроны в оболочке атома; когда уровни и подуровни полностью заполнены нуклонами, образуются ядра с «магическими» числами нейтронов и протонов и с повышенной устойчивостью. Например



являются дважды «магическими»: и по числу нейтронов, и по числу протонов. Сюда относятся ядра с «магическими» числами 28, 50, 82. Согласно теоретическим расчетам повышенной устойчивостью должны обладать и ядра элементов 114, 126, 184 (экависнец, экаплатина, экаэкависнец), которые не реализованы сегодня. Следовательно, среди «моря» наступающей нестабильности элементов возможно наличие «островов» стабильности (рис. 5.6). Вот



5.6. Области устойчивости тяжелых ядер в море нестабильности

почему и поиски в природе, и дальнейший синтез элементов должны продолжаться. Все элементы, как будет видно ниже, в периодической системе найдут свое «законное» место.

Ныне значительное число теоретических исследований посвящено проблеме расчета (с помощью ЭВМ) электронных конфигураций атомов и оценке важнейших свойств соответствующих элементов вплоть до $Z = 172$. Эти исследования стимулируются гипотезой о наличии «островов» стабильности. Предполагается, что элементы 108—112 должны быть $6d$ -металлами, аналогами Os—

Hg, элементы 113—118 — 7p-элементами. Для атома с $Z=121$ прогнозируется появление первого электрона на 8p-подуровне, а для атома с $Z=126$ — второго. Согласно расчетам VIII период может заканчиваться элементом с $Z=164$, у которого завершается формирование 7d-подоболочки. (VIII период должен содержать 46 элементов.) Еще более удивительной прогнозируется структура IX периода, состоящего всего из 8 элементов (подобно II и III), причем входящие в него p-элементы отвечают разным значениям главных квантовых чисел $n=9$ и $n=8$: $9s^29p^28p^4$.

Если построить график функциональной зависимости любого из ядерных свойств от Z или N , то кривая будет иметь явно выраженный периодический характер (подобно кривой атомных объемов), причем в точках максимумов или минимумов будут находиться ядра с «магическими» числами. Следовательно, и ядерные свойства элементов изменяются периодически в зависимости от числа протонов и нейтронов, содержащихся в ядрах их атомов. На основе периодически изменяющихся ядерных свойств к настоящему времени составлено около 60 периодических систем изотопов (ядер).

Выявленные закономерности в строении ядер позволяют уже теперь придать периодическому закону на новом ядерном этапе (третьем этапе, первым считается химический — менделеевский, вторым — электронный) его понимания новую, углубленную формулировку: *с увеличением числа нуклонов в ядре и электронов в оболочке периодически повторяются особенности в свойствах атомов, простых тел, сложных соединений, а также ядер элементов.*

Периодический закон вскрывает закономерные связи не только между атомами в целом, но и между их составными частями — электронными оболочками и ядрами. Трудно сказать, где кончается власть этого закона. Все это позволяет конструировать условные формы периодов таблицы (см. дополнительную литературу к гл. 5).

Эволюция закона и системы проявляется и в расширении набора периодических функций. Если Д. И. Менделеевым были названы атомные объемы, то после развития учения о строении атома к настоящему времени к ним относятся также ионизационные потенциалы, электроотрицательность, температуры плавления и кипения и др. Оказалось, что периодичность присуща не только элементам, но и их соединениям. Для них наряду с указанными выше величинами периодически меняются и различные термодинамические характеристики (энтальпии, изобарные потенциалы образования оксидов, галидов и т. д.).

Электронная классификация элементов периодической таблицы позволяет объяснять закономерность в комплексообразовании элементов, распространение элементов в земной коре и целый ряд других явлений. Знаменательным в этом отношении является открытие и создание химии соединений инертных газов, что оказалось возможным при установлении потенциалов ионизации элементов и сравнении их для кислорода и ксенона. Все это привело

к эволюции представлений об основных законах и понятиях в химии.

Периодический закон и периодическая система и на сегодня являются основой химической классификации. Так, дальнейшее развитие химии привело к появлению целых классов новых неорганических соединений. Это гидриды, карбиды, нитриды, бориды и другие, свойства и условия образования которых целиком определяются положением элементов в периодической системе, такими их характеристиками, как величины ионизационных потенциалов, размеры атомов, тип химической связи и др. В качестве примера на рис. 5.7 представлена классификация гидридов элементов в соответствии с положением их в периодической системе.

Группа	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
Период I	H																		He
Период II	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Период III	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Подгруппа	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
Период IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Период V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Период VI	Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Период VII	Fr	Ra	89-96																
	ионные гидриды		гидриды переходных металлов**										промежуточные гидриды			ковалентные гидриды			

элементы 57-71 (редкоземельные металлы) **La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu**

элементы 89-103 (актиноиды) **Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr**

* Солеобразные

**Металлоподобные

5.7. Классификация гидридов

Следовательно, в настоящее время можно строить периодическую систему не только атомов, ядер и электронных структур, но и периодическую систему молекул.

В заключение отметим, что периодическая система по своей сути материалистична. В ней нашли свое яркое выражение основные положения диалектического материализма. Прежде всего — это взаимосвязь. Все элементы объединены той или иной общностью. Характер этой взаимосвязи различен. Так, элементы одного и того же периода взаимосвязаны одинаковым числом уровней у их атомов. Элементы одной и той же подгруппы взаимосвязаны аналогией в строении электронных оболочек их атомов. Элементы разных подгрупп, но одной группы взаимосвязаны одинаковой высшей степенью окисления. «Звездность» системы —

яркое выражение этой взаимосвязи. Связаны элементы и единством материала, из которого они построены (протоны и нейтроны в ядре, электроны в оболочке).

Все элементы — это линия непрерывного развития материи от простого (атом водорода) к сложному (атомы тяжелых элементов). Эту особенность подметил Менделеев, когда предсказал существование элементов, соответствующих пустым местам его таблицы. Развитие это идет по восходящей линии в сторону усложнения структуры атомов, в сторону усиления металличности.

Переход количественных изменений (числа протонов и нейтронов, числа электронов) в изменения качества совершается путем «отрицания отрицания»: у фтора отрицаются свойства лития; у натрия отрицаются свойства фтора и повторяются свойства лития на «высшем уровне».

Оценивая состояние периодической системы на сегодня, следует отметить, как видно из вышесказанного, что и на сегодня остаются четыре проблемы, которые в свое время доставляли беспокойство Д. И. Менделееву и которые он не решил до конца. Это проблема *места водорода* в таблице. Совокупность всех современных сведений о химии водорода приводит к выводу: он является единственным элементом, который не может быть однозначно и с достаточным основанием отнесен к какой-либо определенной группе.

Проблема размещения *благородных газов* с учетом специфики электронных конфигураций и заполненности уровней и подуровней решается таким образом, что они помещены в VIIA подгруппе в правой части, Хе—Rn сдвинуты левее пары Ag—Kг, а He и Ne размещаются в 0 группе.

Для *редкоземельных элементов* есть предложение расположить их в клеточке La таким образом ${}_{57}\text{La}—{}_{71}\text{Lu}$ — комбинированный символ, а внизу таблицы дают расшифровку этой последовательности, размещая элементы в два ряда, начиная с Ce—Gd, Tb—Lu, а La помещают в третий ряд наверху как аналог лютеция.

Подобным же образом решается и четвертая проблема — *размещение актиноидов* в клетке актиния ${}_{89}\text{Ac}—{}_{103}\text{Lr}$ и внизу дается расшифровка этого ряда в строку.

Нельзя считать эти предложения окончательными, общепризнанными. Поэтому на форзаце приведена таблица в менделеевской интерпретации.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Центральная проблема химии — проблема химической связи, так как любой химический процесс — это процесс разрыва одних и образования новых связей между атомами. Следовательно, характеристики, свойства химической связи определяют химическое взаимодействие веществ, т. е. химическую форму движения материи. При этом химической связью можно назвать также взаимодействие между атомами, которое удерживает их вместе. Энергия связанной системы меньше, чем суммарная энергия отдельных атомов; понижение энергии — движущая сила процесса образования химической связи.

Теория химической связи должна отвечать на ряд вопросов, центральными из них являются следующие группы:

1. Как образуется связь? Каков механизм ее образования? Что происходит при соединении атомов?

2. Почему при образовании химической связи происходит понижение энергии системы? Каково это понижение, т. е. какова энергия химической связи?

3. Какова геометрия, пространственная структура молекулы¹? Иными словами, каково расстояние между ядрами атомов в молекуле (длина связи) и каково относительное расположение атомных ядер в молекулах, содержащих более двух атомов (углы между связями)?

4. Каково распределение электронной плотности в пространстве между ядрами (полярность связи)?

Очевидно, что ответы на эти вопросы могут быть получены лишь на основе теории электронного строения атома.

§ 1. ДОКВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Атомистическая гипотеза строения вещества, развиваемая в натурфилософии Демокрита и его последователей, требовала объяснения, как соединяются атомы между собой. И никакого другого представления, кроме наглядного механического, на основе умозрительных заключений возникнуть не могло: атомы имеют крючки и петли, с помощью которых и соединяются — сцепляются.

В конце XVIII в. возникла идея, что связь между атомами осуществляется силами всемирного тяготения. Однако соответствующий расчет, показавший от-

¹ В данной главе термином «молекула» (за отсутствием другого) будет обозначаться любая комбинация атомов, способная к самостоятельному, пусть самому кратковременному, существованию, например, H_2 , HeH , H_2^+ , PO_4^{3-} , CH_3 , AlO , монокристалл KCl и т. п.

существование прямой зависимости между массой атомов и свойствами молекул, практически сразу показал нежизнеспособность гипотезы.

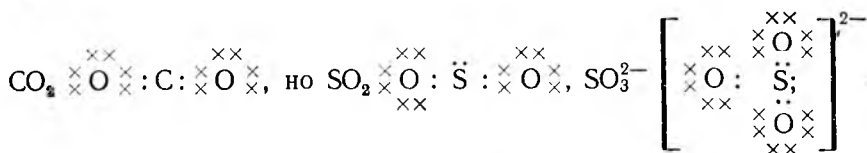
В первой половине XIX в. характеристику химического сродства атомов стали искать в электрохимических свойствах элементов. В самом начале века появилась электрохимическая теория, развиваемая в трудах Г. Деви (1778—1829) и Берцелиуса. Деви² считал, что химически взаимодействующие частицы при контакте приобретают противоположные электрические заряды, которые и обуславливают связь; поэтому между химическими и электрическими процессами существует однозначная зависимость. Согласно Берцелиусу, атомы химических элементов полярны и в свободном состоянии, до контакта, и поэтому можно выявить различие между электроотрицательными, у которых преобладает отрицательный полюс, и электроположительными элементами. Между собой соединяются атомы с противоположными зарядами. Электрохимическая теория стала основой для дуалистической теории строения вещества Берцелиуса, которая довольно последовательно позволила объяснить взаимодействие многих веществ — оксидов, кислот, оснований, простых веществ — между собой. Однако уже к середине века эта теория встретила с непреодолимыми трудностями: на ее основе нельзя объяснить существование молекул из одинаковых атомов (например H_2) или замещение «электроположительного водорода» на «электроотрицательный» хлор в соединениях углерода. И на некоторое время попытки выяснить природу химической связи были оставлены. Химики просто признавали существование такой связи, и возникаемые теории валентности опирались лишь на экспериментальные факты, т. е. были эмпирическими.

Открытие электрона как составной частицы вещества дало новый толчок электрохимическим теориям. Доказавший существование электрона, Дж. Дж. Томсон первым в 1907 г. высказал электронную концепцию химической связи; он предположил наличие в атомах неких устойчивых электронных конфигураций, которые могут достигаться путем потери или присоединения электронов.

Разработка модели строения атома Резерфорда—Бора привела к созданию теории химической связи, осуществляемой путем перераспределения электронов между атомами. Основы этой теории были заложены в двух независимых работах В. Косселя (1888—1956) и Дж. Н. Льюиса (1875—1946) в 1916 г. Рассматривая соединения металлов с неметаллами, в частности щелочных металлов с галогенами, Коссель обратил внимание на промежуточное между металлами и неметаллами положение в периодической системе инертных газов, не вступающих, как считалось тогда, в химические реакции из-за, как постулировал Коссель, особой устойчивости восьмиэлектронной (у гелия двухэлектронной) конфигурации внешней оболочки. При взаимодействии атомов металлов с атомами неметаллов первые отдают, а вторые присоединяют число электронов, недостающее до октета; тем самым атомы металлов приобретают положительный, а атомы неметаллов отрицательный заряд и соединение между ними обуславливается силами электростатического притяжения между разноименными зарядами. Так образуется *ионная связь* (в современных терминах).

Льюис также исходил из особой стабильности октета электронов во внешней оболочке атома. При этом он полагал, что его

² Деви занимался экспериментальным исследованием воздействия электрического тока на вещество. Им, в частности, впервые с помощью электролиза были выделены щелочные и щелочноземельные металлы.



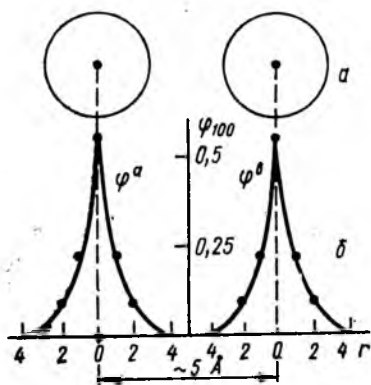
Однако наряду с октетом устойчивой электронной конфигурацией приходится признать, кроме гелиевого дублета, также такие, которые содержат 6, 10, 12, 16 электронов, как, например, в соединениях CO, AlCl₃ (6), PCl₅ (10), SF₆ (12), OsF₈ (16). Тем самым становится очевидной искусственность введения октета как особой, стабильной электронной конфигурации. Теории Косселя, Льюиса и др. не устанавливали механизма образования химической связи и потому не могли не быть ограниченными в своих приложениях.

§ 2. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

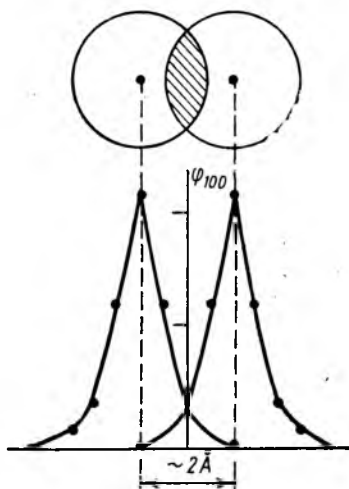
Квантовая (волновая) механика позволила описать движение электрона в атоме, в поле ядра. Она же предоставляет возможность описания движения электронов в молекуле — в поле нескольких ядер.

В отличие от упомянутых в предыдущем параграфе модельных, наглядных представлений о химической связи квантовомеханический подход есть способ *математического* описания состояния (энергетического, пространственного) электрона в той или иной системе (атоме, молекуле, кристалле и т. п.). Естественно, что может существовать и на самом деле существует несколько математических методов решения одной и той же квантовомеханической задачи о движении электрона. Эти методы не очень строго называют *теориями химической связи*, хотя они тождественны в своей физической основе и опираются на один и тот же расчетный аппарат волновой механики; при этом, однако, различаются исходные позиции и из-за вынужденной приближенности расчетов (как уже отмечалось в гл. 4, уравнение Шредингера точно решается в настоящее время только в случае одноэлектронной задачи) отличаются количественные результаты, получаемые при различных степенях приближения. Поэтому в зависимости от объекта рассмотрения (конкретной молекулы) или поставленной задачи используются разные более или менее равноправные методы. Здесь будут рассмотрены два из них: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО); первый благодаря его большей наглядности и связи с предыдущими теориями химической связи, в частности с теорией Льюиса—Ленгмюра электронных пар, а второй — из-за лучшего описания строения и свойств молекул при использовании его простейшей формы.

Во все современные способы описания химической связи, т. е. связи между атомами, осуществляемой с помощью электронов, входит рассмотрение перекрывания атомных орбиталей (АО). Для наглядности в качестве примера рассмотрим это перекрывание при образовании молекулы водорода. Пока атомы далеки друг от друга (рис. 6.1; 5Å — это далеко для атомов водорода, так как радиус граничной поверхности, ограничивающей область пространства, с 90%-ной вероятностью нахождения электрона в атоме водорода составляет, как указывалось в гл. 4, $1,4\text{Å}$), они



6.1. Граничные поверхности (а) и графики $1s$ -АО (б) не взаимодействующих атомов водорода



6.2. Перекрывание АО двух атомов водорода

между собой не взаимодействуют, так как ни одна из двух $1s$ -атомных функций не имеет заметно отличающегося от нуля значения вблизи второго атома. Движение каждого электрона полностью описывается атомными волновыми функциями φ^a и φ^b соответственно³. Граничные поверхности $1s$ -АО на рис. 6.1, а не пересекаются, и графики волновых функций (рис. 6.1, б) независимы; атомные орбитали не перекрываются.

При сближении атомов, когда расстояние между ядрами становится меньше $\sim 3\text{Å}$, графики φ^a и φ^b начинают перекрываться, что обусловлено пересечением граничных поверхностей (рис. 6.2). Теперь атомные волновые функции имеют отличные от нуля значения в одной и той же области пространства (заштрихованная область на рис. 6.2, а), называемой *областью перекрывания*. Здесь на движение каждого электрона оказывают влияние поля обоих ядер; плотность вероятности нахождения электрона в этой обла-

³ В дальнейшем волновые функции электрона в атоме будут обозначаться буквой φ а в молекуле ψ .

сти определяется произведением обеих атомных функций $\varphi^a \cdot \varphi^b$, которое называется *плотностью перекрывания*.

Это произведение тем сильнее отлично от нуля, плотность перекрывания тем больше, чем меньше расстояние между ядрами, которое называется *длиной связи* (d). Действительно, для рассматриваемого примера двух атомов водорода $1s$ -АО около одного ядра (a) имеет вид (см. табл. 4.4) $\varphi^a = e^{-r_a}/\sqrt{\pi}$, около второго (b) $\varphi^b = e^{-r_b}/\sqrt{\pi}$; следовательно, плотность перекрывания $\varphi^a \cdot \varphi^b = e^{-(r_a+r_b)}/\pi$, здесь r_a и r_b — расстояния до ядра a и b соответственно и $d = r_a + r_b$ — расстояние между ядрами. С уменьшением d величина $\varphi^a \cdot \varphi^b$ растет. То же можно показать и для перекрывания других орбиталей.

Будучи просуммирована по всему пространству, плотность перекрывания определяет *интеграл перекрывания* $S = \int \varphi^a \cdot \varphi^b dV$, величиной которого обусловлена эффективность химической связи⁴.

Энергия связи в некоторых двухатомных молекулах щелочных металлов и халькогенов:

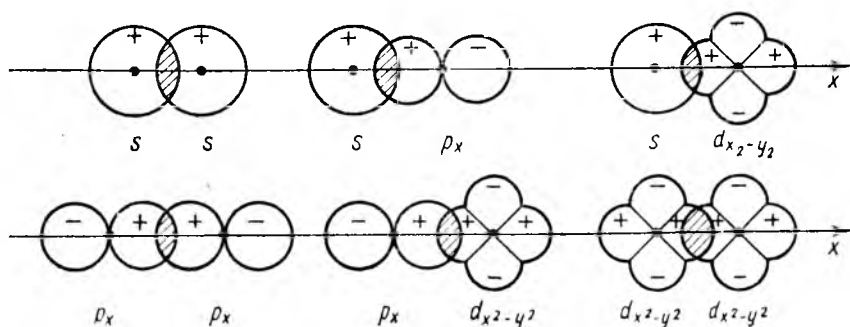
Молекула	Li ₂	Na ₂	K ₂	O ₂	S ₂	Se ₂
Расстояние между ядрами, d , Å	2,67	3,08	3,21	1,21	1,89	2,16
Энергия разрыва связи, кДж/моль	107	71	50	494	423	339

Область перекрывания s -АО обладает цилиндрической симметрией относительно оси, соединяющей ядра. Эту ось мы будем считать осью x декартовой системы координат (иногда ее обозначают z). Такое перекрывание называется σ -перекрыванием и соответствующая связь σ -связью. На рис. 6.3 показано перекрывание по σ -типу с участием других АО, общим для которых остается та же цилиндрическая симметрия относительно оси x ; во всех этих случаях мы говорим об образовании σ -связей. σ -связи характеризуются наличием одной области перекрывания, одного максимума электронной плотности, расположенного на линии, соединяющей ядра.

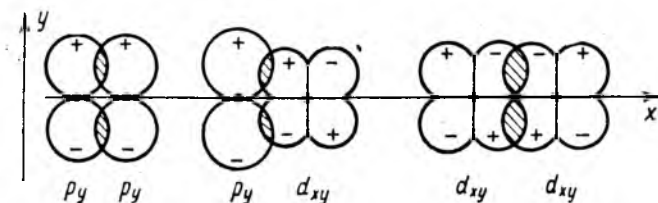
На рис. 6.4 показан иной способ перекрывания, характеризующийся двумя максимумами электронной плотности, двумя областями перекрывания, симметричными относительно линии, соединяющей ядра. При этом образуются так называемые π -связи.

Можно представить перекрывание d -АО, такое, что образуются четыре максимума электронной плотности. Это редко реализуя-

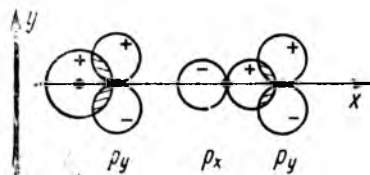
⁴ Отметим, что в отличие от плотности перекрывания, которая непрерывно растет с уменьшением расстояния между атомами (вернее, их ядрами), величина интеграла перекрывания проходит через максимум при некотором значении d . При $d=0$ интеграл перекрывания $S=0$, что имеет место в случае орбиталей одного и того же атома из-за симметрии областей, где произведение $\varphi^a \cdot \varphi^b$ имеет положительное и отрицательное значения.



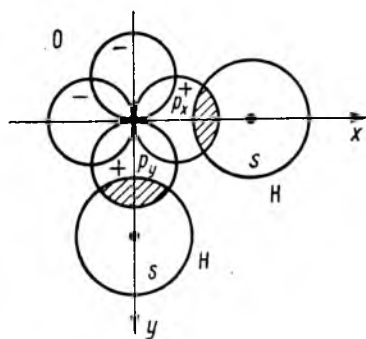
6.3. Схемы перекрывания АО с образованием σ -связи



6.4. Схемы перекрывания АО с образованием π -связи



6.5. Схемы перекрывания АО с интегралом перекрывания, равным нулю



6.6. Перекрывание валентных орбиталей в молекуле воды

щаяся на практике δ -связь. Такая связь, по-видимому, имеет место между атомами рения в анионе $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ с четверной связью между атомами металла; ее энергия рекордна — более 1200 кДж/моль.

Рис. 6.5 демонстрирует два примера, когда при наличии перекрывания двух АО интеграл перекрывания равен нулю вследствие взаимной компенсации вкладов в него областей, соответствующих положительным и отрицательным значениям произведения $\varphi^a \cdot \varphi^b$. Это же явление, очевидно, имеет место, как указывалось выше, в любом атоме для перекрывания его собственных орбиталей.

В заключение отметим, что одинарная связь между двумя атомами — всегда σ -связь; двойная включает одну σ - и одну π -связи; тройная — одну σ - и две π -связи; четверная — одну σ -, две π - и одну δ -связи. При реализации большей кратности связи требуется участие уже f -АО, что весьма маловероятно на практике.

§ 3. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (ВС)

Метод валентных связей (валентных схем) исходит из использованного еще Льюисом факта о четном числе электронов во многих химических соединениях, т. е. из предположения, что химическая связь между атомами осуществляется *электронными парами*.

Когда при сближении атомов и соответствующем перекрывании атомных орбиталей (АО) на каждой из последних находится по одному электрону, в молекуле образуется электронная пара, обеспечивающая повышенную электронную плотность в области перекрывания, т. е. в пространстве между ядрами⁵. Это становится причиной притяжения между ними и, следовательно, приводит к понижению энергии системы, т. е. образованию химической связи.

В методе ВС постулируется, что при образовании молекулы электронная структура, индивидуальность каждого атома сохраняются. В образовании связи участвуют только неспаренные электроны внешней электронной оболочки атома — валентные электроны. Сама связь — область повышенной электронной плотности — локализована между каждой парой атомов в месте перекрывания АО.

Квантовомеханический расчет подобной системы на примере образования молекулы H_2 впервые был выполнен в 1927 г. Гейтлером и Лондоном, которые стали, таким образом, основоположниками метода ВС, в дальнейшем развитого Л. Полингом, который ввел понятие о гибридизации атомных орбиталей.

⁵ На самом деле не имеет значения происхождение электронов, образующих пару на перекрывшихся АО: они могли первоначально находиться по одному на АО разных атомов или вместе на АО одного из атомов при наличии свободной АО другого.

В методе ВС предполагается, что если две независимые системы (электроны двух не взаимодействующих атомов a и b) описываются волновыми функциями φ^a и φ^b , то для построенной из них сложной системы (молекулы) волновая функция будет

$$\psi = \varphi^a \cdot \varphi^b.$$

В случае двухъядерной двухэлектронной молекулы водорода волновая функция

$$\psi_I = \varphi^{a_{1s}}(1) \cdot \varphi^{b_{1s}}(2)$$

помещает электрон (1) у ядра a и электрон (2) у ядра b . Совершенно очевидно вследствие неразличимости электронов, что волновая функция молекулы может быть записана и иначе, с обменом местами электронов:

$$\psi_{II} = \varphi^{a_{1s}}(2) \cdot \varphi^{b_{1s}}(1).$$

Тем самым молекулярная волновая функция должна учитывать обе возможности, что осуществляется путем линейной комбинации функций ψ_I и ψ_{II} :

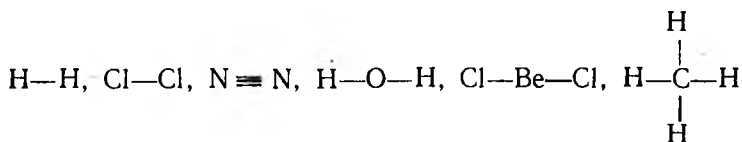
$$\psi_{BC} = \psi_I \pm \psi_{II} = \varphi^{a_{1s}}(1) \cdot \varphi^{b_{1s}}(2) \pm \varphi^{a_{1s}}(2) \cdot \varphi^{b_{1s}}(1). \quad (6.1)$$

В этой комбинации знак «плюс» означает, что электроны могут меняться местами, т. е., по существу, занимать одну и ту же область пространства, находиться в одинаковых состояниях, следовательно, в соответствии с принципом Паули они должны обладать противоположными спинами. В случае параллельных спинов в уравнении (6.1) стоит знак «минус», распределение электронной плотности таково, что пребывание электронов между ядрами маловероятно, и это состояние соответствует отталкиванию.

Распределение электронной плотности для спинспаренного состояния (с антипараллельными спинами) характеризуется увеличением отрицательного заряда в области между ядрами, что обуславливает притяжение и состояние с более низкой энергией системы, чем в случае отталкивания.

Таким образом, в методе ВС ответственными за образование связи считаются два электрона с противоположными спинами, наличие которых, следовательно, является необходимым условием для возникновения связи; их спаривание соответствует связи, образованной обобществленной парой электронов. Такая связь называется *ковалентной*. Обычно она обозначается чертой между соединенными атомами в так называемых структурных формулах⁶, примерами которых могут служить следующие:

⁶ Отметим, что, хотя эти формулы называются «структурными», они не несут информации о действительной форме молекул. Так, среди приведенных молекула H_2O — угловая, $BeCl_2$ — линейная, CH_4 — тетраэдрическая. Смысл таких «структурных» формул в указании обобществленных электронных пар.



Рассмотрим электронное строение этих молекул по методу ВС.

Молекула H_2 . Каждый атом водорода имеет по одному электрону на $1s = \text{AO}$, его электронная структура $1s^1$. При сближении двух атомов водорода происходит перекрывание $1s$ -АО (см. рис. 6.2) и образуется одна электронная пара, принадлежащая теперь обоим атомам, одинарная ковалентная σ -связь.

Молекула Cl_2 . Электронная структура атома Cl $1s^2 2s^2 2p^5$. Только одна из $2p$ -АО имеет неспаренный электрон (на всех остальных орбиталях атома хлора по два спаренных электрона), т. е. только по одной АО хлора могут принять участие в образовании связи. На рис. 6.3 показано перекрывание $2p$ -валентных орбиталей. Здесь, как и в случае молекулы H_2 , образуется одна обобществленная электронная пара — одинарная σ -связь.

Молекула N_2 . В атоме азота имеются три орбитали, на которых размещено по одному электрону, его строение $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Перекрыться с образованием общих электронных пар могут орбитали p_x , расположенные вдоль оси, соединяющей ядра, с образованием одной области перекрывания, т. е. σ -связи, и p_y и p_z соответственно с образованием двух π -связей — π_y и π_z . Таким образом, при соединении двух атомов азота в молекулу появляются три обобществленные электронные пары и мы говорим о наличии тройной связи. Такая связь, естественно, прочнее одинарной, и молекула N_2 — одна из самых устойчивых, малореакционноспособных молекул. Для сравнения: энергии разрыва связей в молекулах Cl_2 и N_2 — одинарной и тройной соответственно равны 242,6 и 945,3 кДж/моль.

Молекула H_2O . Два атома водорода имеют по одному электрону на $1s$ -орбиталях, у атома кислорода два неспаренных электрона на $2p$ -орбиталях⁷ (электронная структура атома O $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$). Имеется возможность перекрывания двух $1s$ -АО H с $2p_y$ - и $2p_z$ -АО O с образованием двух электронных пар, двух связей (рис. 6.6).

В отличие от двухатомных молекул, в которых связь характеризуется лишь длиной и энергией, в трехатомных и более сложных молекулах возникает вопрос об углах между связями. В молекуле воды угол НОН равен $104^\circ 31'$, а не 90° , как можно было бы ожидать, учитывая взаимно перпендикулярную ориентацию p_y - и p_z -орбиталей кислородного атома. Ниже этот вопрос будет обсужден.

⁷ Отнесение электронной пары именно на $2p_x$ -орбиталь, а одиночных — на $2p_y$ и $2p_z$, очевидно, чисто условно. Орбитали неразличимы.

Молекула BeCl_2 . В этой молекуле⁸ атомы хлора соединены с атомом бериллия. Атомы хлора имеют по одному неспаренному электрону и могут принять участие в образовании каждой одной связи. Электронная структура атома $\text{Be } 1s^2 2s^2$, здесь отсутствуют неспаренные электроны. Тем не менее молекула образуется. В таких случаях в методе ВС используется представление о *возбужденных, валентных состояниях* атома. Предполагается, что во взаимодействие атом бериллия вступает, будучи в возбужденном состоянии, например, имея электронную структуру $1s^2 2s^1 2p^1$, которая возникла благодаря возбуждению, переходу одного из электронов с $2s$ -орбитали на $2p$; такая структура содержит два неспаренных электрона, что создает возможность для образования двух ковалентных связей. Для перехода структур $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^1$ требуется затрата энергии 356 кДж/моль (потому второе состояние и называется возбужденным, что обладает большим запасом энергии), однако эта затрата с лихвой компенсируется выделением 928 кДж/моль при образовании двух связей $\text{Be}-\text{Cl}$ в молекуле BeCl_2 .

Объяснения требуют также установленные экспериментально тождественность обеих связей, несмотря на то что они образованы с участием разных АО $\text{Be}-2s$ и $2p$, и, кроме того, линейность молекулы (угол ClBeCl равен 180°).

Для объяснения этих фактов в методе ВС вводится представление о *гибридизации* АО. Предполагается, что при образовании σ -связей занятые электронами АО (одним электроном или парой) приобретают смешанный характер, так что все участвующие в образовании σ -связей орбитали центрального атома становятся равноценными, гибридными.

В случае молекулы BeCl_2 подвергаются смешению, гибридизации две орбитали: $2s$ и одна занятая электроном $2p$. При этом образуются две равноценные гибридные sp -орбитали; их результирующие волновые функции имеют вид

$$\begin{aligned}\psi'_{sp} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_s + \varphi_p), \\ \psi''_{sp} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_s - \varphi_p).\end{aligned}\tag{6.2}$$

Их угловая зависимость выражена

$$\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} (1 \pm \sqrt{3} \cos \theta)$$

и представлена на рис. 6.7. Эти гибридные орбитали отличаются друг от друга только тем, что одна из них соответствует большей вероятности обнаружения электрона по одну сторону от ядра, а

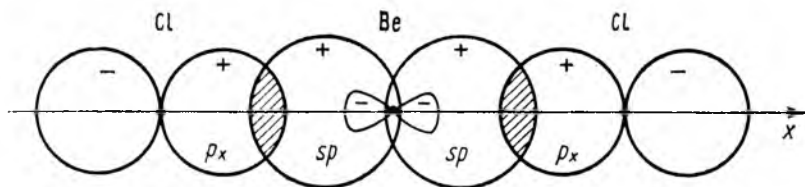
⁸ Здесь идет речь именно об отдельной молекуле BeCl_2 находящейся в газовой фазе, а не в твердом хлориде бериллия, где химическая связь образуется иначе.

вторая — по другую. Использование двух таких равноценных орбиталей для связей с двумя атомами-партнерами должно приводить к линейной молекуле, как это и имеет место в BeCl_2 (рис. 6.8).

Молекула CH_4 . Электронное строение атома C $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$; структура в возбужденном, валентном состоянии $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$; на «возбуждение» затрачивается энергия ~ 405 кДж/моль, что компенсируется выделением энергии при образовании двух добавочных связей C—H, средняя энергия каждой из которых в молекуле метана составляет 415,5 кДж/моль. В молекуле CH_4 все углы HCH равны $109^\circ 28'$, т. е. молекула обладает тетраэдрической симметрией. Это можно объяснить, считая, что валентные $2s$ (одна) и $2p$ (три) АО атома углерода подверглись гибридизации с образованием четырех эквивалентных гибридных sp^3 -орбиталей, волновые функции которых имеют вид

$$\begin{aligned}\Psi'_{sp^3} &= 1/2 (\Psi_s + \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}), \\ \Psi''_{sp^3} &= 1/2 (\Psi_s + \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}), \\ \Psi'''_{sp^3} &= 1/2 (\Psi_s - \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}), \\ \Psi''''_{sp^3} &= 1/2 (\Psi_s - \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}).\end{aligned}\tag{6.3}^9$$

На рис. 6.9 показано строение молекулы CH_4 по методу ВС с гибридизацией орбиталей углерода. Аналогичное строение с sp^2 -гибридизацией центрального атома имеют молекулы и ионы

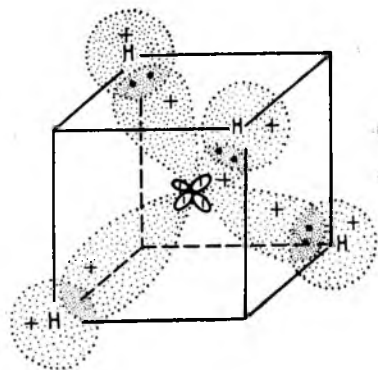


6.8. Перекрывание валентных p_x -АО атомов Cl с гибридными АО Be в молекуле BeCl_2

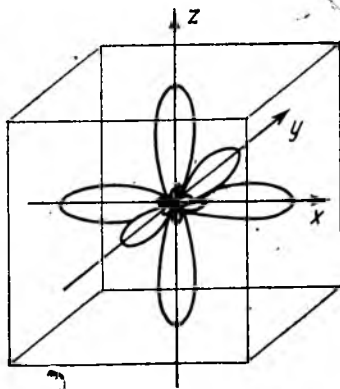
NH_4^+ , ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CCl_4 и т. п. Но и нететраэдрические молекулы, например NH_3 и H_2O , можно рассматривать как случаи такой же гибридизации. Как выше указывалось, в молекуле

⁹ В уравнениях типа (6.2) и (6.3) коэффициент ($1/\sqrt{2}$ и $1/2$ соответственно), точнее его квадрат, отражает вклад каждой из исходных АО в гибридную орбиталь.

воды угол НОН, равный $104^{\circ}31'$, сильно отличается от ожидаемого 90° ; однако если предположить sp^3 -гибридизацию АО кислорода, то угол НОН должен приближаться к тетраэдрическому $109^{\circ}28'$, что и наблюдается на самом деле. В случае NH_3 угол ННН равен $107^{\circ}47'$, что также близко к тетраэдрическому. Точного равенства, как и в случае H_2O , ожидать не следует, так как



6.9. Схема перекрывания АО в молекуле CH_4



6.10. d^2sp^3 -гибридные АО

в молекуле эти орбитали различны: одни принимают участие в образовании связи, а другие содержат неподеленные электронные пары.

Существует еще одна возможность гибридизации с участием s - и p -АО — sp^2 . Она имеет место в молекулах и ионах, например BCl_3 , NO_3^- , и т. п. Угол между связями составляет 120° , молекулы плоские.

По-видимому, наиболее важной из всех встречающихся в неорганических соединениях конфигураций является октаэдрическая. Она возникает, когда к s - и p -орбиталям примешиваются еще две d -орбитали. Пространственное расположение шести гибридных d^2sp^3 -орбиталей показано на рис. 6.10: если атом поместить в центре куба, то орбитали окажутся направленными к центрам его граней. Октаэдрическое строение имеют многие комплексные ионы, например $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, и т. п. (подробнее см. гл. 16).

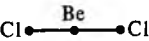
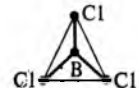
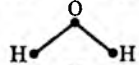
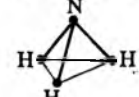

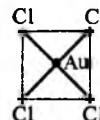
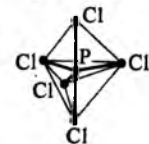
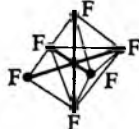
Существуют и другие типы гибридизации; основные приведены в табл. 6.1.

Гибридное состояние АО энергетически, естественно, менее выгодно, чем нормальное. На гибридизацию АО, например, атома углерода требуется затрата ~ 270 кДж/моль, что, однако, компенсируется тем, что результирующие связи оказываются более прочными вследствие повышенной электронной плотности в направлениях связей между ядрами.

Затрата энергии на гибридизацию увеличивается с увеличением разницы в энергиях смешиваемых орбиталей, так что гибридизации могут подвергаться только АО с близкими энергиями — одного, или в крайнем случае, соседних энергетических уровней (оболочек). С увеличением разницы в энергиях АО гибридное со-

Таблица 6.1

Типы симметрий, соответствующие различным гибридизациям атомных орбиталей

Гибридизация	Конфигурация и угол между связями, образованными центральным атомом	Пример
sp	Линейная, 180°	BeCl_2 
sp^2	Плоская тригональная, 120°	BCl_3 
sp^3	Равнобедренный треугольник, $\sim 109^\circ$	H_2O 
	Тригональная пирамида, $\sim 109^\circ$	NH_3 
	Тетраэдрическая, $109^\circ 28'$	CH_4 
dsp^2	Плоская квадратная, 90°	AuCl_4^- 
dsp^3	Тригонально-бипирамидальная, 90° и 120°	PCl_5 
d^2sp^3	Октаэдрическая, 90°	CoF_6^{3-} 

стояние становится менее устойчивым. Этим объясняют, например, понижение прочности связей и, следовательно, устойчивости соединений в ряду PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl_4^- , так как в нем возрастает разность энергий $3s$ и $3p$ валентных орбиталей центральных атомов, которая составляет 9, 10 и 12 эВ соответственно.

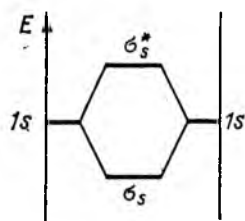
Роль гибридизации уменьшается с ростом главного квантового числа внешней оболочки атома. Этим объясняют последовательность углов между связями в молекулах: $\text{H}_2\text{O} — 104^\circ 31'$, $\text{H}_2\text{S} — 92^\circ 13'$, $\text{H}_2\text{Se} — 90^\circ 55'$ и $\text{H}_2\text{Te} — 90^\circ 15'$.

§ 4. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МО)

В настоящее время для описания химической связи более широко, чем метод ВС, используется метод молекулярных орбиталей (МО), в основе которого лежит представление о полной потере индивидуальности атомов, соединившихся в молекулу; последняя состоит, таким образом, не из атомов, а представляет собой качественно новую систему, образованную несколькими атомными ядрами и движущимися в их поле электронами. Молекула образуется, если энергия такой системы оказывается ниже, чем энергии исходных атомных систем.

Принципы метода МО рассмотрим на примере образования молекулы H_2 . Каждый атом Н представляет собой систему из ядра и одного электрона, движение которого (в основном, не возбужденном состоянии) описывается волновой функцией ϕ_{1s} ($1s$ -АО). На этой орбитали (как, естественно, и на любой другой АО) могут находиться два электрона с одинаковой энергией (но с противоположными спинами); можно говорить, что она дважды вырождена по энергии. Пока атомы водорода между собой не взаимодействуют, их орбитали в указанном смысле вырождены: соответствующие им электронные состояния независимо от спина имеют одинаковую энергию. При сближении атомов, когда АО начинают перекрываться, относительное спиновое состояние электронов начинает оказывать влияние на энергетическое состояние системы и вырождение снимается: в молекуле появляются два энергетических состояния — с большей и меньшей энергиями, чем энергия исходных АО, а сумма энергий возникших состояний в первом приближении равна сумме атомных, из которых они образовались.

6.11. Схема превращения энергетического состояния АО в МО



На рисунке вертикальные линии — оси энергий орбиталей; примыкающие к ним горизонтальные черточки — электронные уровни энергии атома; более длинные горизонтальные черточки между осями — энергетические электронные уровни молекулы, соответствующие образовавшимся молекулярным орбиталям; тонкие линии связывают АО с образовавшимися из них МО.

Для определения соответствующих молекулярных волновых функций в простейшем варианте метода МО, которым мы и огра-

ничимся, считают, что МО можно в первом приближении рассматривать как линейную комбинацию АО, из которых она образовалась¹⁰:

$$\psi_{MO} = \varphi_1 \pm \varphi_2.$$

Электронная плотность вероятности, указывающая на распределение электронов в пространстве, определяется, как известно, квадратом волновой функции:

$$\psi^2 = \varphi_1^2 + \varphi_2^2 \pm 2\varphi_1\varphi_2.$$

Последнее уравнение показывает, что электронная плотность в области перекрывания АО может быть как больше (знак «плюс» перед последним членом уравнения), так и меньше (знак «минус») суммы атомных электронных плотностей на плотность перекрывания $\varphi_1\varphi_2$ (см. § 2), иными словами, молекулярная орбиталь

$$\psi_+ = \varphi_1 + \varphi_2$$

соответствует повышенной электронной плотности между ядрами, а

$$\psi_- = \varphi_1 - \varphi_2$$

— пониженной. Первая, таким образом, обуславливает притяжение между ядрами и соответственно понижение энергии системы в целом, т. е. образование химической связи; она называется «связывающей» и в дальнейшем будет обозначаться ψ , ей соответствует нижний уровень энергии на рис. 6.11. Вторая МО (ψ_-) обуславливает отталкивание одноименно заряженных ядер, т. е. повышение энергии системы; она называется поэтому «антисвязывающей», или «разрыхляющей», и будет далее обозначаться ψ^* ; ей соответствует наиболее высокий уровень энергии на рис. 6.11

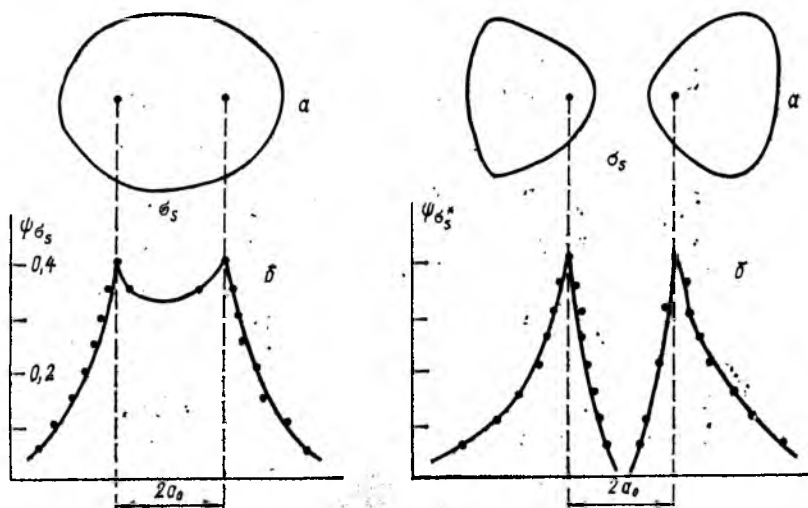
Описание молекулы по методу ЛКАО—МО состоит в следующем:

1. Построение энергетических диаграмм (электронных уровней) взаимодействующих атомов.

2. Установление АО, при перекрывании которых могут образоваться МО. Как указывалось в § 2, в зависимости от их симметрии эффективно перекрываться могут не любые АО. Кроме того, неэффективным оказывается перекрывание, если АО взаимодействующих атомов сильно (более 15—20 эВ) различаются по энергии. Действительно, когда их энергии одинаковы (они вырождены), образование молекулы, приводящее к снятию вырождения, обуславливает значительное отличие энергий МО от исходных АО (см. рис. 6.11); чем больше разница в энергиях исходных АО, тем меньше образовавшиеся МО отличаются от АО: ψ от АО с меньшей, а ψ^* от АО с большей энергией соответственно (см. рис. 6.14).

¹⁰ Такое приближение по начальным буквам слов: линейная комбинация атомных орбиталей — молекулярная орбиталь, обозначается ЛКАО—МО.

3. Построение энергетической диаграммы молекулы, состоящее в изображении уровней энергии связывающих МО (ψ) и разрыхляющих (ψ^*) с учетом того, что энергия ψ -МО меньше, а ψ^* -МО больше энергий каждой АО, из которых они образовались, а сумма энергий образовавшихся МО приблизительно равна сумме энергий исходных АО. Не участвующие в эффективном перекрытии, т. е. в образовании связи, атомные орбитали своей энергии не изменяют и становятся так называемыми «несвязывающими» МО (обозначаются $\psi^{\text{н}}$). Конструирование МО в методе ЛКАО—



6.12. Граничные поверхности связывающей σ_s -МО и антисвязывающей σ_s^* -МО и графики соответствующих волновых функций ψ_{σ_s} и $\psi_{\sigma_s^*}$ в молекулярном ионе H_3^+ (масштаб тот же, что и на рис. 6.1 и 6.2)

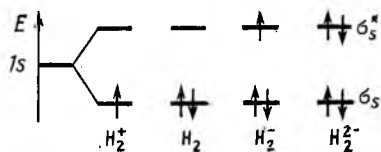
МО подчиняется следующим трем правилам: 1) число МО равно общему числу исходных АО; 2) количества связывающих и разрыхляющих МО равны между собой; 3) число связывающих МО равно числу участвующих в образовании связи АО того атома, у которого их меньше (последнее правило, очевидно, относится лишь к гетероядерным молекулам, описанным в следующих параграфах).

4. Распределение всех имеющихся в молекуле электронов по энергетическим уровням молекулярных орбиталей с соблюдением тех же принципов, что и при заполнении электронами орбиталей в отдельных атомах: сначала заполняются МО с наименьшей энергией (обеспечение минимума энергии системы); на каждую МО помещают не более двух электронов (соблюдение принципа Паули); при наличии МО с одинаковыми или близкими энергия-

ми заполняется их максимальное число (выполнение правила Хунда).

С учетом вышеизложенного вернемся к молекуле H_2 . На рис. 6.1 показаны граничные поверхности и графики соответствующих волновых функций $1s$ -АО невзаимодействующих атомов водорода; на рис. 6.2 — перекрывание АО, которое соответствует образованию σ_s -связи; на рис. 6.12 — граничные поверхности и графики соответствующих волновых функций образовавшихся связывающей (а) и антисвязывающей (б) молекулярных орбиталей.

Энергетические диаграммы молекул, содержащих по два одинаковых ядра (протона, H_2^+ , H_2 , H_2^- и H_2^{2-}), представлены на рис. 6.13. Очевидно, что не может существовать молекула H_2^{2-} , так как ее образование не сопровождается выигрышем в энергии: понижение энергии системы при переходе двух электронов с АО на связывающую σ_s -МО перекрывается таким же (на самом деле большим) повышением энергии в результате размещения двух электронов на антисвязывающей σ_s^* -МО. Также очевидно, что наибольший выигрыш энергии, максимальная прочность связи реализуется (среди изображенных на рисунке) в молекуле H_2 , что иллюстрируется данными табл. 6.2.



6.13. Заполнение электронами МО в простейших молекулах

Таблица 6.2

Электронное строение и характеристики связи молекул, образованных элементами 1-го периода

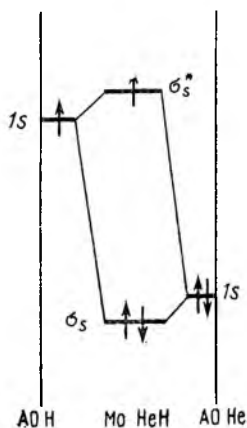
Молекула	Электронная конфигурация	Разница между числом электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях	Кратность связи	Равновесная длина связи, Å	Энергия диссоциации, кДж/моль
H_2^+	σ_s^1	1	1/2	1,06	256
H_2	σ_s^2	2	1	0,74	432
H_2^-	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*1}$	1	1/2		17
He_2^+	Та же	1	1/2	1,08	230
HeH	Та же	1	1/2	неустойчива	
He_2	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2}$	0	0	не существует	

По той же причине, что и H_2^{2-} , не может существовать молекула He_2 с той же электронной структурой. Здесь проявляется действие очевидного правила, что если перекрываются заполненные АО, на каждой из которых находится по паре электронов, то

оказываются заполненными и все как связывающие, так и разрыхляющие МО, т. е. выигрыша в энергии не получается и связь (молекула) не образуется. В то же время ион He_2^+ существует, так как в нем число электронов на связывающей МО больше, чем на антисвязывающей.

Для качественной характеристики прочности связи может служить понятие о *кратности связи*, которой называется число избыточных электронных пар на связывающих орбиталях по сравнению с разрыхляющими. Данные табл. 6.4—6.6 и др. делают ясным способ вычисления этой характеристики. В общем наблюдается корреляция между величиной кратности связи и ее энергией диссоциации.

Энергетическая диаграмма простейшей гетероядерной молекулы HeH , содержащей 3 электрона, показана на рис. 6.14. Эта молекула существует, но очень неустойчива из-за большой разницы в энергиях перекрывающихся $1s$ -АО H ($-13,6$ эВ) и $1s$ -АО He ($-24,6$ эВ), так что образовавшиеся МО мало отличаются от исходных АО (σ_s от $1s$ He и σ_s^* от $1s$ H), т. е. мало изменение энергии при образовании этой молекулы из атомов.



6.14. Энергетическая диаграмма молекулы HeH

§ 5. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

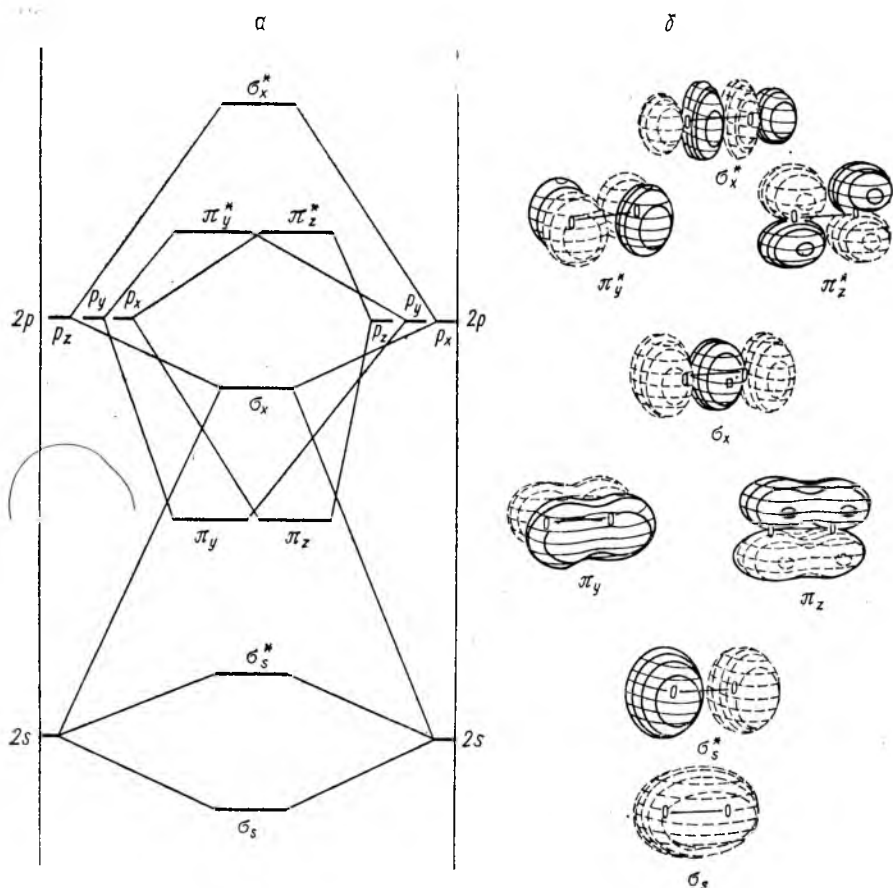
Строение молекул, образованных другими атомами, кроме рассмотренных в предыдущем параграфе, т. е. имеющих электроны не на одной атомной орбитали, мы рассмотрим на примере двухатомных молекул, образованных элементами II периода, сначала гомоядерных и затем гетероядерных¹¹.

У атомов элементов II периода электроны располагаются на двух энергетических уровнях. Первый уровень с его единственной $1s$ -АО содержит 2 электрона, т. е. заполнен.

Перекрывание таких орбиталей взаимодействующих атомов, как указывалось в предыдущем параграфе, неэффективно, так как число электронов на образующихся связывающих и разрыхляющих МО одинаково. Это относится и ко всем другим атомам: орбитали заполненных уровней, как правило, не принимают участия в образовании связи; в таких случаях мы и не будем их изображать на энергетических диаграммах молекул, а ограничимся рассмотрением перекрывания лишь АО внешнего, не заполненного до кон-

¹¹ Гомоядерная молекула содержит одинаковые ядра, т. е. образована атомами одного элемента. Гетероядерная молекула образована атомами разных элементов.

ца уровня, так называемых *валентных орбиталей*. Такими валентными орбиталями у элементов II периода являются одна $2s$ - и три $2p$ -АО¹².



6.15. Энергетическая диаграмма (а) гомоядерных молекул, образованных элементами II периода, и граничные поверхности соответствующих МО (б)

На рис. 6.15 показана энергетическая диаграмма, характеризующая электронную структуру двухатомных гомоядерных молекул, образованных элементами II периода¹³, и контурные поверх-

¹² Мы также не рассматриваем перекрывание свободных орбиталей более высоких уровней, например у элементов II периода $3s$ -орбитали, так как нет электронов, которые могли бы занять образовавшиеся МО с соответствующим изменением энергии системы.

¹³ В отличие от приведенной схемы, в двух молекулах — N_2 и O_2 — π_{yz} -МО лежат не ниже, как показано на рис. 6.15, а выше при сохранении относительного положения всех остальных МО, в том числе π_{yz}^* и σ_x^* . На описании свойств, вытекающих из электронной структуры молекулы, в нашем рассмотрении это не сказывается, так как все связывающие МО в этих молекулах (N_2 и O_2) заполнены.

ности соответствующих МО. При перекрывании $2s$ -АО образуются связывающая σ_s - и разрыхляющая σ_s^* -МО. Из двух $2p_x$ -АО образуются σ_x - и σ_x^* -МО. Рис. 6.15 указывает, что в образовании последних принимает участие и взаимодействие $2s$ - $2p_x$ -АО, также осуществляющееся по σ -типу (см. рис. 6.3). Это взаимодействие сильнее выражено в начале периода, где разность энергий между $2s$ - и $2p$ -АО меньше (см. табл. 4.5) и ослабевает к концу при увеличении этой разницы.

По π -типу (см. рис. 6.4) перекрываются между собой $2p_y$ -АО, образуя соответственно две связывающих π_y - и π_z -МО и две разрыхляющих — π_y^* и π_z^* , которые имеют одинаковую энергию, но различную взаимно перпендикулярную ориентацию в пространстве (см. рис. 6.15).

Представленная на рис. 6.15 энергетическая диаграмма характеризует электронное строение всех гомоядерных молекул, образованных атомами элементов II периода. Различается лишь общее число электронов в молекуле и соответствующее ему запол-

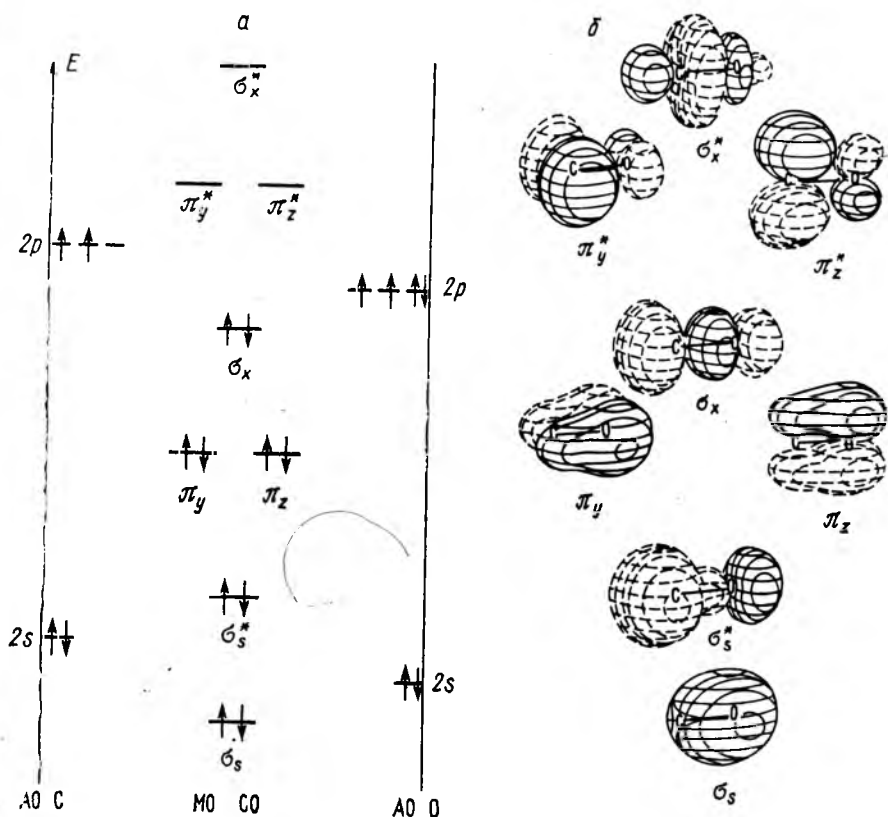
Таблица 6.3

Электронное строение и некоторые характеристики связи в гомоядерных молекулах, образованных элементами 2-го периода

Молекула	Электронная конфигурация	Избыток связывающих электронов	Кратность связи	Число неспаренных электронов	Длина связи, Å	Энергия диссоциации при 0 К, кДж/моль
Li_2	$[\text{He}_2]_2 \sigma_s^2$	2	1	0	2,67	99
Be_2	$[\text{He}_2] 2\sigma_s^2 2\sigma_s^{*2}$	0	0	0		0
B_2	$[\text{Be}_2] \pi_y^1 \pi_z^1$	2	1	2	1,59	276
C_2	$[\text{Be}_2] \pi_y^2 \pi_z^2$	4	2	0	1,24	602
N_2^+	$[\text{Be}_2] \pi_y^2 \pi_z^2 \sigma_x^1$	5	2,5	1	1,12	843
N_2	$[\text{Be}_2] \pi_y^2 \pi_z^2 \sigma_x^2$	6	3	0	1,09	942
O_2^+	$[\text{N}_2] \pi_y^1$	5	2,5	1	1,12	643
O_2	$[\text{N}_2] \pi_y^1 \pi_z^1$	4	2	2	1,21	494
O_2^-	$[\text{N}_2] \pi_y^2 \pi_z^1$	3	1,5	1	1,34	394
O_2^{2-}	$[\text{N}_2] \pi_y^2 \pi_z^2$	2	1	0	1,46	
F_2	$[\text{N}_2] \pi_y^2 \pi_z^2 \sigma_x^2$	2	1	0	1,41	155
Ne_2	$[\text{N}_2] \pi_y^2 \pi_z^2 \sigma_x^2$	0	0	0		0

* $[\text{He}_2]$ обозначает электронную конфигурацию молекулы $\text{He}_2 1\sigma_s^2 1\sigma_s^{*2}$, входящую в данную молекулу. То же и в других электронных формулах.

нение молекулярных орбиталей. В табл. 6.3 приведены электронное строение, под которым мы понимаем распределение электронов по МО, и некоторые характеристики связи в описываемых молекулах.



6.16. Энергетическая диаграмма (а) и граничные поверхности МО (б) молекуле CO

Обращает на себя внимание согласующееся с экспериментом наличие неспаренных электронов в молекулах B_2 и O_2 (что трудно объяснимо в рамках метода ВС); изменение энергии в противоположных направлениях при удалении одного электрона из молекул N_2 и O_2 : при удалении электрона со *связывающей* МО в первой молекуле и с *разрыхляющей* — во второй; минимальная длина и максимальная прочность связи для молекулы с наибольшим избытком электронов на связывающих орбиталях — N_2 ; нулевая энергия связи, отсутствие молекул Be_2 и Ne_2 .

Аналогичный вид имеют энергетические диаграммы и для гетероядерных молекул из атомов элементов II периода с той особенностью, что их эквивалентные АО имеют различную энергию. На рис. 6.16 в качестве примера приведены контурные диаграммы МО и распределение электронов по орбиталям в молекуле CO, а в табл. 6.4 — характеристики связи некоторых таких молекул.

Таблица 6.4

Свойства некоторых гетероядерных молекул

Молекула	Электронная конфигурация	Кратность связи	Длина связи, Å	Энергия диссоциации при 0 К, кДж/моль
BN	[C ₂]	2	1,28	385
CN ⁺	То же	2	1,17	
BO	[N ₂ ⁺]	2,5	1,20	800
CN	То же	2,5	1,17	756
CO ⁺	То же	2,5	1,12	
NO	[O ₂ ⁺]	2,5	1,15	627
CN ⁻	[N ₂]	3	1,14	
	То же	3	1,13	1071

И здесь наблюдается корреляция между кратностью связи и ее энергией¹⁴. Особого внимания заслуживает молекула CO, имеющая наибольшую прочность связи из всех двухатомных молекул вообще.

Отличием элементов III и следующих периодов от II является существование на валентном уровне *d*-орбиталей, которые тоже могут принимать участие в образовании МО, что часто приводит к упрочнению молекулы. Например, молекула хлора с тем же числом валентных электронов, что и фтора, прочнее последней (энергии связей равны соответственно 243 и 151 кДж/моль), благодаря участию в образовании связывающих МО *3d*-орбиталей и некоторому повышению вследствие этого кратности связи (до 1,12 в молекуле Cl₂).

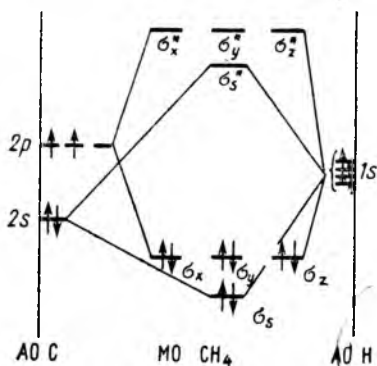
§ 6. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Многоатомными назовем молекулы и ионы, содержащие более двух атомных ядер. Простейшей такой молекулой с точки зрения описания ее методом ЛКАО—МО можно считать молекулу метана CH₄, с которой мы и начнем.

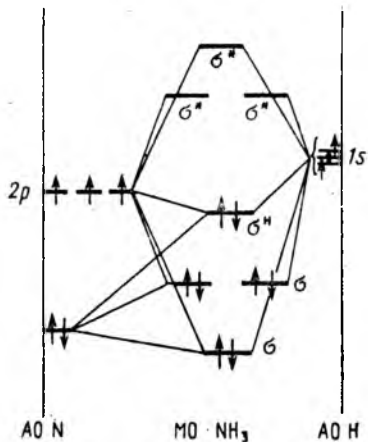
¹⁴ Отметим, что существование нецелочисленных кратностей связи в ряде молекул и кратности, равной 3, в молекуле CO очень трудно, если интерпретируется в рамках метода ВС.

Эта молекула образуется в результате перекрывания четырех АО углерода — одной $2s$ и трех $2p$ с четырьмя $1s$ -АО четырех атомов водорода. $1s$ -АО углерода остается неизменной, несвязывающей из-за огромной разности в энергиях $1s$ -АО С (-294 эВ) и $1s$ -АО Н ($-13,6$ эВ).

На рис. 6.17 показана энергетическая диаграмма молекулы. На одной из осей, в данном случае левой, отмечены уровни энергий валентных АО центрального атома — углерода, на другой — остальных атомов, окружающих центральный — Н. Фигурная скобка около уровней водорода обозначает, что они все одинаковы. Всего в образовании МО принимают участие, как видно, 8 АО,



6.17. Энергетическая диаграмма молекулы CH_4 .



6.18. Энергетическая диаграмма молекулы NH_3 .

следовательно, образуются 4 связывающих и 4 разрыхляющих МО, причем все σ -типа, так как максимумы электронной плотности оказываются на осях, соединяющих ядра С, с одной стороны, и Н, с другой. В соответствии с тем, что участвующие в перекрывании АО С находятся на *двух* энергетических уровнях, образующиеся МО также имеют *два* уровня, как показано на рисунке. И электроны в молекуле (их всего 8) размещаются на этих двух уровнях, связывающих МО. Все атомы Н эквивалентны, поэтому они симметрично располагаются вокруг центрального атома так, чтобы отталкивающиеся области максимальной электронной плотности находились на наибольшем удалении друг от друга. Это требование реализуется, если ядра атомов водорода находятся в вершинах тетраэдра, центром которого служит ядро атома С. В этом случае углы НСН равны $109^{\circ}31'$, что соответствует экспериментальным данным, как и расположение электронов в моле-

куле на двух энергетических уровнях¹⁵. Точно такое же электронное строение, как легко убедиться, имеет ион NH_4^+ .

Аналогичное тетраэдрическое строение с МО на двух уровнях имеют широко распространенные анионы PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- . При построении их энергетических диаграмм мы рассматриваем перекрывание четырех АО центрального атома ($3s$ и $3p$) и по одной направленной к нему $2p$ -АО каждого из окружающих атомов кислорода. Остальные АО О не принимают участия в образовании σ -МО и остаются несвязывающими, как и $1s$, $2s$ и $2p$ центрального; заметим, что все они заполнены, содержат по электронной паре. При подсчете электронов, занимающих связывающие и разрыхляющие МО, из общей суммы всех электронов рассматриваемых ионов (а они изоэлектронны — содержат по 50 электронов) надо вычесть число электронов на несвязывающих МО: 10 центрального атома ($1s^2 2s^2 2p^6$) и по 8 каждого атома О ($1s^2 2s^2 2p_y^2 2p_z^2$). Таким образом, на связывающие и разрыхляющие МО следует поместить $50 - (10 + 4 \cdot 8) = 8$ электронов, которые, очевидно, окажутся только на связывающих МО, образующих σ -связи. Кроме того, возможно образование π -связей за счет вакантных $3d$ -АО центрального атома и заполненных $2p_y$ и $2p_z$ -АО атомов кислорода, что приводит к упрочнению, стабилизации соответствующего иона тем больше, чем меньше энергия $3d$ -АО отличается от $3p$. Так как эта разность энергий в периодах увеличивается слева направо (см. табл. 4.5), то прочность анионов уменьшается и их реакционная способность увеличивается в ряду PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

Перейдем к рассмотрению менее симметричных молекул, у которых число атомов, соединенных с центральным, меньше, чем число АО последнего.

На рис. 6.18 показана энергетическая диаграмма молекулы аммиака NH_3 . Отличием ее от CH_4 (и NH_4^+) является меньшее на 1 число АО, принимающих участие в образовании МО, и соответственно 7 вместо 8 МО. Требование о равенстве чисел связывающих и разрыхляющих МО (см. § 4) выполняется, если из 7 МО 3 окажутся связывающими и 3 разрыхляющими, а оставшаяся займет промежуточное положение и потому окажется несвязывающей σ^u . К такому же распределению МО придем и на основе другого требования: о равенстве числа связывающих МО числу АО того атома(атомов)-партнера, у которого их меньше (см. § 4); в данном случае число АО, принимающих участие в образовании МО, меньше у атомов Н (3; у N их 4).

Форма молекулы (углы между связями) аммиака определяется так же, как и форма молекулы CH_4 , отталкиванием облас-

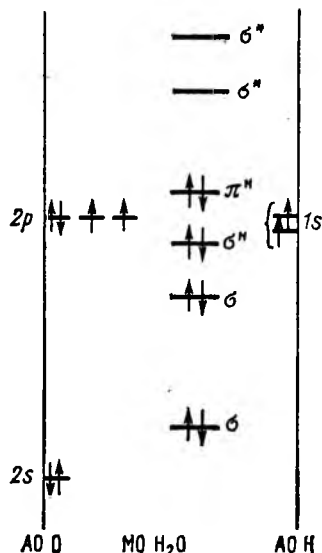
¹⁵ Последний факт не находит объяснения в рамках метода ВС. Это, однако, не означает, что в соответствии с методом МО в молекуле CH_4 имеются два сорта *связей*; в этом методе само понятие связей отсутствует, а молекула рассматривается как единая квантовая система. Тем не менее мы говорим: σ -связь, π -связь. Однако это просто дань терминологической традиции: этими терминами в методе МО мы обозначаем тип *перекрывания* АО.

тей с повышенной электронной плотностью. Таких областей четыре: три, соответствующие связывающим, и одна — несвязывающей МО. Углы между связями, следовательно, должны быть близки к тетраэдрическому $109^{\circ}31'$, но именно близки, а не равны из-за неодинаковости МО, участвующих и не участвующих в образовании связи. На самом деле углы HNH равны $107^{\circ}47'$, а молекула представляет собой треугольную пирамиду, в вершине которой находится атом N, а в основании — равнобедренный треугольник, образованный атомами H (см. табл. 6.1).

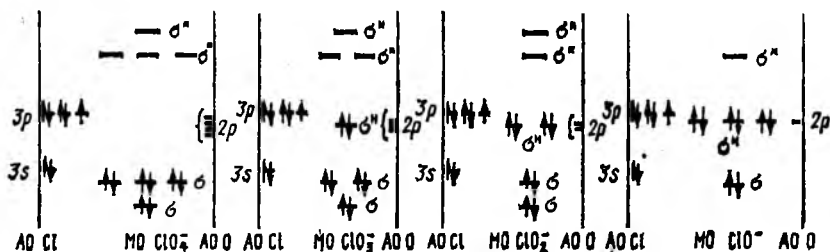
Изоэлектронен молекуле NH_3 ион H_3O^+ и потому имеет аналогичное строение. В то же время молекула BH_3 с тем же набором МО имеет на 2 электрона меньше, т. е. отсутствуют электроны на σ^* -МО, и симметричное расположение теперь трех областей (вместо четырех) с повышенной электронной плотностью обуславливает плоское строение молекулы с углами между связями HBN , равными 120° .

С молекулами CH_4 и NH_3 изоэлектронна молекула воды H_2O , но в отличие от них имеет меньшее число связывающих МО — только 2 (по числу атомов H) (рис. 6.19). Однако наличие четырех областей с повышенной электронной плотностью также приводит к углу между связями HOH , близкому к тетраэдрическому, именно $104^{\circ}31'$. С этой точки зрения понятно равенство 180° угла HBeH в молекуле BeH_2 , имеющей аналогичное распределение МО по энергетическим уровням, но содержащей электроны только на *двух* связывающих МО, симметричное распределение которых требует линейной формы молекулы.

Вышеописанным способом могут быть представлены и другие молекулы и молекулярные ионы. Мы ограничимся в заключение



6.19. Энергетическая диаграмма молекулы H_2O



6.20. Энергетические диаграммы анионов оксохлората

рассмотрением анионов оксокислот хлора, энергетические диаграммы образования σ -МО которых показаны на рис. 6.20. Видим, что с уменьшением числа атомов кислорода увеличивается число электронов на несвязывающих МО, что приводит к понижению устойчивости и, как следствие, большей реакционной способности в ряду $\text{ClO}_4^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}^-$. В этом же ряду уменьшается возможность стабилизации ионов благодаря π -связыванию в результате перекрывания вакантных $3d$ -АО Cl и заполненных электронами $2p$ -АО O. Все эти ионы содержат по 4 области повышенной электронной плотности, симметричное расположение которых приводит к углам между связями OClO, близкими к тетраэдрическим, а именно 111° в ClO_2^- , 106° в ClO_3^- и тетраэдрический $109^\circ 31'$ в ClO_4^- .

§ 7. ПОЛЯРНОСТЬ СВЯЗИ. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Если в образовании химической связи участвуют разные атомы, то вклад их АО в образование МО неодинаков. В методе ЛКАО—МО это учитывается введением некоторых коэффициентов перед атомными волновыми функциями:

$$\psi = C_1\varphi_1 \pm C_2\varphi_2.$$

Чем больше различаются исходные АО, тем сильнее различаются и коэффициенты¹⁶.

Рассмотрим строение молекулы LiH, образованной атомами, у которых АО сильно различаются по энергии, т. е. атомами с большой разностью электроотрицательностей (рис. 6.21). Очевидно, что с $1s$ -АО водорода могут перекрываться лишь $1s$ -, $2s$ - и $2p_x$ -АО лития. Однако взаимодействие $1s$ -АО Li с АО H можно не учитывать в связи с большой разницей в их энергиях ($-66,7$ и $-13,6$ эВ соответственно); расчет интеграла перекрывания (см. § 2) для них дает значение $S=0,096$, в то время как для перекрывания $2s$ -АО Li с $1s$ H $S=0,463$. Таким образом, $2s$ -АО Li практически не изменяется при образовании молекулы, остается несвязывающей.

Несвязывающими окажутся π_y^H - и π_z^H -орбитали, так как $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали лития из-за своей симметрии не могут эффективно перекрываться с s -АО водорода.

Таким образом, химическая связь в молекуле LiH обусловлена перекрыванием трех АО: $2s$ - и $2p_x$ -АО Li и $1s$ -АО H, следовательно, образуются 3 МО: связывающая σ_{sx} , несвязывающая σ_{sx}^* и разрыхляющая σ_{sx}^* . Связывающая МО имеет вид

$$\psi = 0,333\varphi_{Li} + 0,801\varphi_H.$$

¹⁶ Если различие очень велико (например, $C_1 \gg C_2$), то образовавшаяся МО практически не будет отличаться от соответствующей атомной (в данном примере φ_1), как об этом уже говорилось в § 4.

Распределение плотности вероятности двух валентных электронов в молекуле:

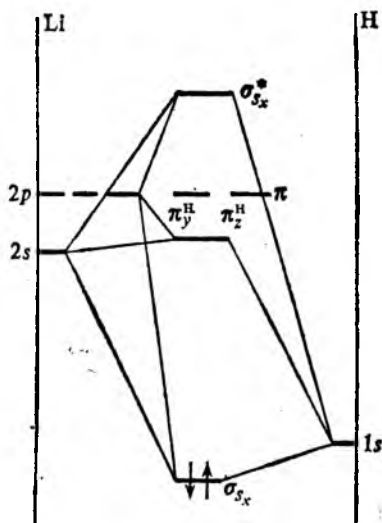
$$2\psi^2 = 0,222\phi_{Li}^2 + 1,283\phi_H^2 + 1,067\phi_{Li}\phi_H.$$

Это выражение содержит вклады от каждой атомной орбитали, а также перекрестный член, называемый плотностью перекрывания¹⁷. Видно, что электронная заселенность орбитали водорода выше, чем заселенность орбитали лития, т. е. произошло некоторое разделение зарядов. Рассчитанный отсюда эффективный заряд на атоме лития равен $0,52e$ (e — заряд электрона), а водорода соответственно $-0,52e$. Появление электрических зарядов на атомах означает возникновение ионов, электростатическое притяжение между которыми вносит существенный вклад в общую энергию связи. Когда этот вклад превышает остальные, мы говорим об образовании *ионной связи*. Молекула LiH — пример молекулы с ионной связью¹⁸.

Если же электростатическое взаимодействие не является главным взаимодействием, то связь называется *полярной*. Мерой полярности служит величина дипольного момента связи $\mu = l \cdot \delta e$, которым называется произведение расстояния между центрами тяжести зарядов l на величину заряда δe . Обычно дипольный момент измеряют в дебаях ($1\text{Д} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

В табл. 6.5 приведено сравнение рассчитанных и найденных экспериментально дипольных моментов некоторых молекул. Данные этой таблицы позволяют оценить точность результатов, получаемых методом ЛКАО—МО, а также более точными современными методами квантовой химии.

Отметим, что в принципе любая связь между разными атомами должна быть в той или иной степени полярной, так как АО



6.21. Энергетическая диаграмма молекулы LiH

¹⁷ См. § 2. Интегрирование этого члена дает величину интеграла перекрывания S .

¹⁸ При образовании молекулы LiH в результате перехода электронов с АО на МО произошло перераспределение электронной плотности: она уменьшилась на атоме Li и увеличилась на атоме H, обусловив появление сил электростатического притяжения между ними. Если же такого перераспределения не происходит, а АО сильно различаются, то связь оказывается непрочной, как это имеет место, например, в ранее описанной (см. § 4) молекуле HeH.

Таблица 6.5

Дипольные моменты некоторых двухатомных молекул АВ
и эффективные заряды на атомах А

Молекула АВ	Межъядерное расстояние r , А	Дипольный момент μ , Д			Заряд на А, δe	
		метод ЛКАО—МО	более точный расчет	эксперимент	метод ЛКАО—МО	экспери- мент
LiH	1,595	4,001	5,814	5,828	0,52	0,767
HF	0,917	1,934	1,816	1,826	0,44	0,41
CO	1,129	0,280	-0,121	-0,112	0,05	-0,02
CS	1,534	-1,56	-2,03	-1,97	-0,21	-0,27
ClF	1,628	1,096	0,839	0,85	0,14	0,11

разных атомов имеют, очевидно, разные энергии. Это не значит, однако, что всякая гетероядерная молекула полярна, имеет дипольный момент. Если полярные связи симметричны, то в целом молекула может быть неполярной. Так, неполярны молекулы BeH_2 , BH_3 , CH_4 и полярны H_2O , NH_3 и т. д. В то же время оказывается полярной молекула O_3 , хотя и состоящая из одинаковых атомов, но имеющая треугольное строение и как результат повышенную электронную плотность на центральном атоме при отсутствии смещения электронной плотности в пространстве между каждой парой атомов кислорода.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

В предыдущей главе было рассмотрено взаимодействие между отдельными атомами, приводящее к их соединению в молекулы (и молекулярные ионы), образованные относительно небольшим числом атомов.

Состояние материи — химическое вещество — появляется, когда соединяются *много* атомов¹. В результате такого соединения возникают вещества, составными частями которых могут оказаться атомы, ионы или молекулы, характер связи между которыми имеет свои специфические черты, рассматриваемые в следующих параграфах.

§ 1. АТОМНЫЕ ВЕЩЕСТВА. МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛЛЫ

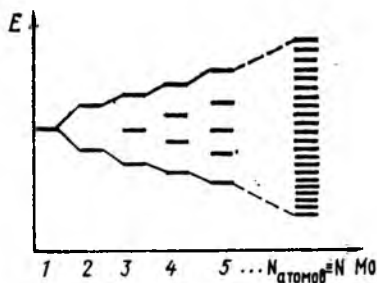
Пусть в вещество (скажем, кристалл) объединяется N атомов, причем примем для первоначального рассмотрения, что участие в образовании связи принимают лишь по одной АО от каждого атома. В этом случае, очевидно, образуется N МО (рис. 7.1), среди которых $N/2$ связывающих (ψ) и $N/2$ антисвязывающих (ψ^*).

Чем сильнее сближены атомы (меньше расстояние r между их ядрами), тем сильнее перекрывание АО и тем больше разность энергий между ψ и ψ^* МО (говорят о большем *расщеплении* АО в МО). При этом энергия разрыхляющих МО при всех значениях r больше энергии исходных АО, и потому при сближении атомов непрерывно поднимается верхняя кривая на рис. 7.2. Энергия ψ МО (нижняя на этом рисунке) уменьшается при уменьшении r до некоторого расстояния $r=r_0$, а затем также начинает возрастать из-за появления сил отталкивания, обусловленных возрастанием кинетической энергии электронов. r_0 , таким образом, определяет минимум энергии системы, т. е. равновесную длину связи.

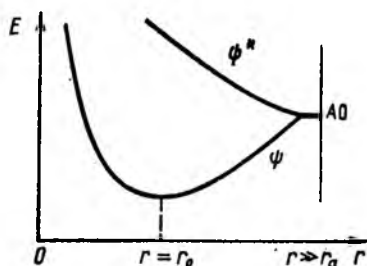
Энергетические уровни всех образовавшихся МО находятся между верхней и нижней кривыми на рис. 7.2. Число этих МО в веществе огромно (соизмеримо с числом Авогадро $N_A =$

¹ Понятие «много», естественно, очень относительно. Его можно определить как количество некоторых объектов, к которому можно применять законы математической статистики. Химическая специфика проявляется в том, что можно считать веществом ультрамикроскопический кристалл металла, образованный 13—20 атомами, и нельзя молекулу высокомолекулярного вещества, содержащую несколько сотен тысяч атомов; если вещество образовано атомами, то должно быть «много» атомов, если молекулами — «много» молекул и т. д.

$= 6,02 \cdot 10^{23}$), поэтому разность энергий между соседними орбиталями оказывается очень малой (в реальных кристаллах она составляет около 10^{-10} эВ), так что электроны практически беспрепятственно могут переходить с одной орбитали на другую, с одного энергетического уровня на другой, соседний. Такая группа МО образует так называемую *зону* возможных энергетических состояний электронов в данной порции (кристалле, капле и т. п.) вещества.



7.1. Образование молекулярных орбиталей в атомном кристалле



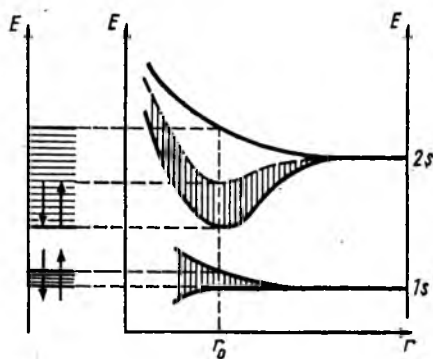
7.2. Изменение энергии связывающих (ψ) и антисвязывающих (ψ^*) МО при сближении атомов; r — расстояние между ядрами атомов, r_a — радиус атома, r_0 — равновесное расстояние между атомами в веществе

Рассмотрим несколько примеров.

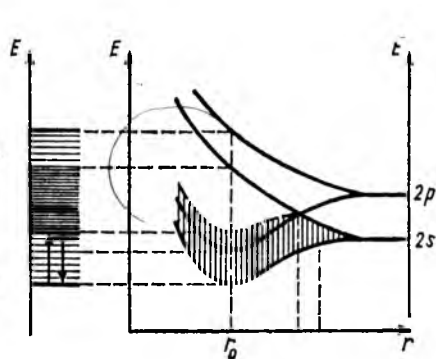
Начнем с лития. В свободном (газообразном) состоянии в атоме лития два электрона находятся на $1s$ - и один на $2s$ -орбиталях. При образовании кристалла АО перекрываются, причем в наибольшей степени, естественно, внешние валентные $2s$, и образуется такое же число молекулярных. Мы говорим, что происходит расщепление атомных орбиталей в зону. В литии образуются две такие зоны $1s$ и $2s$. Первая из них возникает при взаимодействии внутренних орбиталей; это взаимодействие (перекрывание АО) относительно мало, и потому зона узка. Так как на каждой из $1s$ -АО Li было по два электрона, то и все образовавшиеся МО этой зоны содержат по два электрона — зона целиком заполнена, следовательно, не дает вклада в энергию связи (ведь число связывающих и антисвязывающих орбиталей в зоне одинаково). Зона, образованная валентными $2s$ -АО, значительно шире и заполнена, очевидно, наполовину.

На рис. 7.3 изображено расщепление атомных энергетических уровней (атомных орбиталей) лития в зоны при образовании кристалла. Пунктир указывает уровень занятых состояний. Слева на рисунке — обычное изображение зонной структуры твердого тела. Возможные энергетические состояния электронов (молекулярные орбитали) обозначены горизонтальными черточками, соб-

ранными в зоны дозволённых энергий; между зонами — области энергий, которыми электроны в кристалле обладать не могут, так называемые *запрещённые зоны*; противоположно направленные стрелки указывают занятые электронами состояния. Справа на рисунке — энергетические электронные уровни в изолированном атоме ($r = \infty$). Равновесное расстояние между атомами в кристаллической решетке — r_0 .



7.3. Расщепление атомных орбиталей лития в 1s- и 2s-зоны. Слева — энергетическая диаграмма металлического, справа — атомарного (газообразного) лития, r_0 — равновесное кратчайшее расстояние между атомами в кристалле



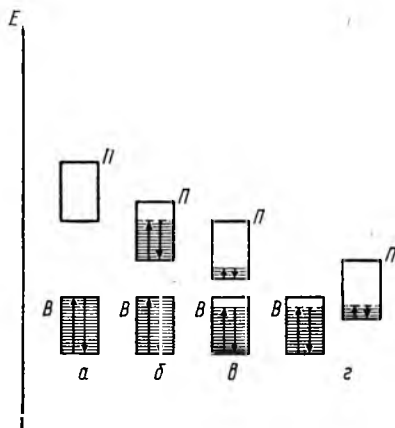
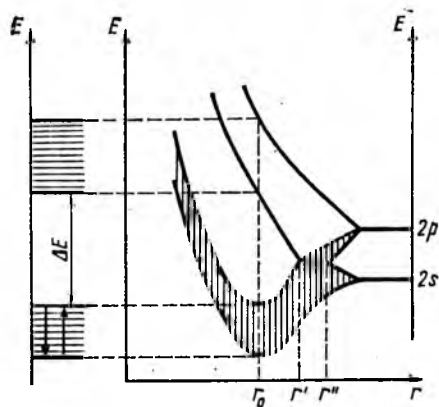
7.4. Расщепление АО бериллия в 2s- и 2p-зоны и образование смешанной sp-зоны. При $r_0' > r'$ 2s- и 2p-зоны не перекрываются

На рис. 7.4 показано образование зон в кристалле бериллия. 1s-зона не показана, так как изменение энергии при ее образовании равно нулю (она полностью заполнена). На схеме видно, что также целиком заполненная 2s-зона перекрывается со свободной 2p-зоной и при $r = r_0$ в бериллии образуется *частично* заполненная смешанная sp-зона. Если бы равновесное расстояние было r_0' , то перекрытия не произошло бы. Мы видим, что электронное строение вещества определяется не только электронным строением образующих его атомов, но и расстоянием между ними в кристалле, т. е. структурой последнего.

Схема образования энергетических зон при сближении атомов углерода с образованием кристалла алмаза показана на рис. 7.5. При сближении N атомов уровни 2s и 2p сначала расщепляются каждый в отдельную зону молекулярных орбиталей (N МО в 2s-зоне и $3N$ в 2p-зоне), причем первая из них заполнена полностью, а вторая частично. Затем происходит их слияние в одну sp^3 -зону (при $r'' > r > r'$) с $4N$ -уровнями; эта смешанная зона оказывается заполненной наполовину. При $r < r'$ единая энергетическая зона снова расщепляется на две, в каждой из которых теперь имеется по $2N$ МО. Все $4N$ электронов кристалла находятся в нижней

зоне, целиком ее заполняя. Разность энергий между заполненной и свободной зонами — *ширина запрещенной зоны* — в алмазе составляет 5.7 эВ.

Такое же электронное строение имеют вещества, образованные и другими элементами IVA группы — Si, Ge, Sn. Отличием является большая равновесная длина связи (так как увеличиваются размеры атомов), что, как видно из рис. 7.5, должно приводить к уменьшению ширины запрещенной зоны. Действительно, она составляет 1,1 эВ для Si, 0,7 для Ge и 0,1 для серой аллотропной модификации Sn.



7.5. Расщепление АО углерода в зоны при образовании структуры алмаза. Общая зона существовала бы, если бы равновесное расстояние между атомами было бы $r' < r_0 < r''$

7.6. Схема зонной структуры твердых тел и заполнения зон электронами. а — диэлектрик, б — металл, в — полупроводник, г — полуметалл; В — валентная зона, Π — зона проводимости

Зонное состояние электрона в кристалле имеет черты, сходные с состоянием электрона в отдельном атоме, если представить себе, что исходные дискретные энергетические уровни как бы расширились; каждый из них в результате взаимодействия атомов превратился в непрерывную зону дозволённых энергий. В то же время зонное состояние во многом сходно с состоянием *свободного* электрона — ведь в зоне электрон *делокализован*, с одинаковой вероятностью его можно найти у любого атома; в этом смысле можно говорить о его свободном перемещении по кристаллу, и отсюда представление о «газе свободных электронов». Такое электронное строение имеют все вещества с атомной кристаллической решеткой. Остается выяснить, в каком случае они оказываются металлами и когда неметаллами.

При температуре $T=0$ К электроны заполняют наиболее низко лежащие уровни в разрешенных зонах. В зависимости от числа

электронов они заполняют несколько наинизших разрешенных зон, оставляя пустыми зоны, лежащие более высоко.

Верхнюю из заполненных разрешенных зон называют *валентной*, а наиболее низкую из незаполненных (целиком или частично) — зоной проводимости. На рис. 7.6 схематически на энергетической диаграмме изображены возможное относительное расположение валентной зоны (обозначена «В») и зоны проводимости (обозначена «П») в твердых телах и их заполнение электронами; эти зоны разделены зонами запрещенных энергий, или энергетическими щелями — электроны не могут находиться в этих энергетических состояниях.

Кристалл, у которого часть нижних зон оказывается заполненной целиком, а более высокие зоны пусты, является диэлектриком (см. рис. 7.6, а). Действительно, в электрическом поле электроны не могут ускоряться, приобретая при этом дополнительную энергию, поскольку их энергетические состояния сверху ограничены. Соответственно электрический ток под воздействием постоянного поля в таких телах не возникает, что и служит основным признаком изоляторов-диэлектриков (исключение составляют сверхсильные поля, которые могут привести к так называемому диэлектрическому пробою, сопровождающемуся нарушением структуры твердого тела, — пробой изоляторов). Типичный изолятор — алмаз с шириной запрещенной зоны 5,7 эВ (см. рис. 7.5).

Если хотя бы одна из разрешенных зон заполнена электронами частично, возникает металлическая зонная структура (см. рис. 7.6, б). Ясно, что уже при абсолютном нуле температуры под воздействием электрического поля электроны могут увеличивать свою энергию и тем самым участвовать в переносе электрической энергии. Рис. 7.3 и 7.4 показывают, что литий и бериллий являются представителями металлов.

Полупроводники имеют такую же зонную структуру, как изоляторы, и при $T=0$ К ведут себя точно так же, т. е. не проводят электрический ток. Однако ширина запрещенной зоны у них относительно невелика, и при тепловом возбуждении заметное число электронов попадает из заполненной валентной зоны в пустую до этого (при 0 К) зону проводимости (см. рис. 7.6, в). При повышении температуры число таких электронов и как следствие электропроводность увеличиваются. Типичными полупроводниками являются упоминавшиеся выше кремний, германий, серое олово, имеющие структуру алмаза, но узкую запрещенную зону.

Помимо теплового заброса, электроны в зоне проводимости или пустые места в валентной зоне могут появиться благодаря специально введенным в кристалл примесям, изменяющим электронную концентрацию (количество валентных электронов, приходящихся на один атом). Например, введение атомов Вi в кристалл Si повышает электронную концентрацию, и в зоне проводимости появляются электроны; в то же время прибавление к Si

атомов В понижает электронную концентрацию, и в валентной зоне появляются свободные энергетические состояния.

Возможны случаи, когда зоны разрешенных энергий перекрываются лишь в малой степени. Благодаря такому перекрытию электроны переходят из зоны в зону, и их число в зоне проводимости, как и число свободных мест в валентной зоне, оказывается отличным от нуля (см. рис. 7.6, з). Такие вещества называются полуметаллами. Они обладают свойствами как металлов (при $T=0$ К они имеют отличную от нуля электронную проводимость), так и полупроводников (с ростом температуры (при низких температурах) их электропроводность возрастает). Примерами полуметаллов могут служить сурьма, висмут.

Таким образом, в зависимости от характера заполнения энергетических зон кристалла электронами атомная решетка может принадлежать металлам, полуметаллам, полупроводникам или диэлектрикам. Мы видим также, что принадлежность к тому или иному классу веществ определяется не только строением атома, но и кристаллической структурой вещества. Ярким примером может служить олово, существующее в двух аллотропных модификациях: серое со структурой алмаза — полупроводник и белое с тетрагональной кристаллической решеткой — металл. Точно так же воздействие внешних условий может оказать существенное влияние; например неметалл фосфор при давлениях выше 40 тыс. атмосфер становится металлом.

§ 2. ИОННЫЕ ВЕЩЕСТВА

В предыдущей главе (§ 7) рассмотрено образование ионной связи при взаимодействии атома лития с атомом водорода. Важнейшим условием образования этого типа связи послужило большое различие в энергиях перекрывающихся валентных $2s$ -АО Li и $1s$ -АО H. При образовании вещества такая большая разность энергий АО приводит к тому, что образовавшиеся МО оказываются сгруппированными не в одну, а в две зоны дозволенных энергий, образование которых можно рассматривать как расщепление соответствующих атомных орбиталей. В случае LiH верхнюю, свободную, зону считают образованной $2s$ -АО лития, а нижнюю, заполненную — $1s$ -орбиталями водорода. То же имеет место, например, в хлориде натрия (рис. 7.7): верхняя зона образована свободными валентными $3s$ -АО иона натрия, а нижняя — заполненная — заполненными валентными $3s$ - (на рисунке не показана, так как лежит очень глубоко) и $3p$ -АО иона хлора; ширина энергетической щели между зонами — запрещенная зона — равна 7 эВ.

Таким образом, в ионных веществах верхняя зона — зона проводимости — оказывается полностью свободной, а нижняя — валентная — целиком занятой. Подобные вещества, как говорилось в предыдущем параграфе, являются изоляторами. Чем боль-

ше разность энергий перекрывающихся АО, тем больше разность энергий между соответствующими зонами (шире запрещенная зона), тем лучшими изоляторами они могут служить.

Высокая энергия связи (см. ниже табл. 7.5) в ионных веществах обусловлена силами электростатического притяжения между ионами, возникшими в результате перераспределения электронной плотности: от орбиталей менее на орбитали более электроотрицательного атома.

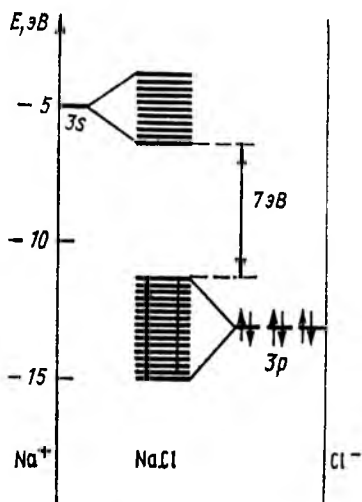
§ 3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Очевиден механизм образования веществ с атомной или ионной связью: образование молекулярных орбиталей, приводящее к понижению энергии системы в результате перехода электронов на более низко лежащие энергетические уровни, а также перераспределение электронной плотности, обуславливающее электростатическое притяжение между ионами.

Однако возможно электростатическое притяжение и между нейтральными молекулами, вызванное так называемыми силами Ван-дер-Ваальса². Наиболее очевиден механизм «ориентационного» взаимодействия, которое осуществляется между полярными молекулами. Последние ориентируются так, чтобы сблизиться разноименными полюсами, результатом чего является притяжение между ними и понижение энергии системы при их сближении — соединении.

Если молекула не имеет постоянного дипольного момента, то он может в ней возникнуть, индуцироваться под воздействием другой, полярной, молекулы. Возникающее при этом притяжение наведенных диполей обуславливает второй тип ван-дер-ваальсовых сил — «индукционное» взаимодействие.

В любой молекуле из-за того, что она представляет собой систему с движущимися зарядами (ядрами и электронами), непрерывно возникают, перемещаются и исчезают так называемые мгновенные микродиполи. При сближении молекул их возникновение перестает быть полностью случайным, независимым; появляется некоторая согласованность в их образовании, обуславливающая третий тип ван-дер-ваальсовых сил — дисперсионное взаимодействие.



7.7. Зонное строение хлорида натрия

² О происхождении названия см. § 5.

Таким образом, силы Ван-дер-Ваальса обусловлены корреляцией (согласованием) движения электронов в соседних молекулах вследствие кулоновского взаимодействия. Они очень быстро ослабевают с увеличением расстояния между молекулами: обратно пропорционально седьмой степени этого расстояния.

Относительный вклад каждого типа таких сил зависит в основном от двух свойств молекул: полярности (величины дипольного момента) и поляризуемости (способности к более или менее легкому изменению относительного пространственного распределения зарядов внутри молекулы). В табл. 7.1 указан вклад от-

Таблица 7.1

Вклад отдельных составляющих ван-дер-ваальсовых сил в энергию межмолекулярного взаимодействия (кДж/моль)

Вещество	Относительная полярность (H ₂ O—1)	Относительная деформируемость (H ₂ O—1)	Вид взаимодействия				Температура кипения, К
			ориентационное	индукционное	дисперсионное	сумма	
He	0	0,14	0	0	0,21	0,21	4
H ₂	0	0,14	0	0	0,17	0,17	20
Ag	0	1,10	0	0	8,5	8,5	87
CO	0,07	1,34	0,0006	0,01	8,74	8,75	81
HCl	0,56	1,77	3,31	1,00	16,8	21,1	188
HBr	0,42	2,42	1,09	0,71	28,42	30,22	206
HI	0,21	3,6	0,58	0,295	60,47	61,36	238
NH ₃	0,82	1,49	13,3	1,55	14,7	29,6	240
Xe	0	2,70	0	0	35,5	35,5	165
H ₂ O	1	1	36,4	1,93	9,0	47,3	373

дельных составляющих межмолекулярных сил в суммарную энергию взаимодействия (притяжения) для некоторых молекул.

В последней колонке таблицы — температура кипения веществ, которая должна коррелировать с энергией межмолекулярного взаимодействия: чем больше энергия связи между молекулами, тем выше температура перехода их в газообразное состояние. Видно, что такая корреляция действительно существует. В то же время сравнение, например, аммиака и ксенона указывает на наличие сил притяжения и иной природы, в данном случае существование водородных связей в аммиаке; последние обуславливают и аномально высокую температуру кипения воды, ван-дер-ваальсово взаимодействие между молекулами которой отнюдь не выделяет ее из ряда остальных приведенных в таблице веществ.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

В соединениях с электроотрицательными элементами (см. табл. 4.11) водород поляризуется положительно. Особенностью атома водорода, отличающей его от всех остальных положительно

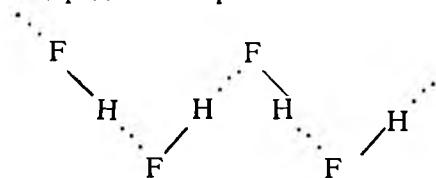
поляризованных атомов, является отсутствие электронов (внутренних оболочек), экранирующих ядро атома от взаимодействия с электронами других атомов. И будучи прочно связанным с атомом X , даже будучи внедренным в его электронную оболочку благодаря своим малым размерам, он оказывает сильное воздействие на другие соседние атомы (Y).

Межъядерное расстояние в некоторых водородсодержащих молекулах:

Молекула	HF	HCl	H ₂ O	$\frac{1}{2}$ NH ₃
Радиус отрицательно поляризованного атома, нм	0,133	0,181	0,136	0,148
Межъядерное расстояние, нм	0,092	0,127	0,096	0,102

Если атомы Y обладают малыми размерами и сильно отрицательно поляризованы, при этом у них имеются электроны на несвязывающих орбиталях, то энергия последних понижается, и они становятся связывающими — возникает *водородная связь*; ее обычно обозначают пунктиром: $X-H \cdots Y$.

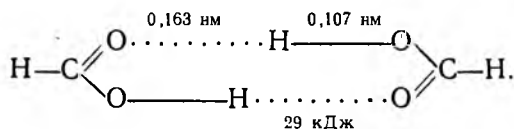
Самая прочная водородная связь образуется с самым маленьким и наиболее сильно отрицательно поляризованным атомом, атомом наиболее электроотрицательного элемента — фтора. Ее энергия составляет около 40 кДж/моль; и в конденсированном состоянии фтороводород полимеризован:



В парах его молекулы имеют состав $(HF)_n$, где $n \approx 4$. Связь настолько прочна, что «одноосновная» фтороводородная кислота дает кислые соли, например KHF_2 , с кислотным остатком $[F-H \cdots F]^-$, в котором энергия водородной связи составляет около 120 кДж/моль, что приближается к прочности обычных химических связей.

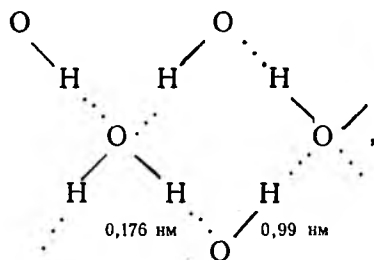
В данном случае разделение двух связей атома водорода на два типа (обычную и водородную) условно, так как они имеют одинаковую длину и энергию.

Во всех остальных случаях водородная связь длиннее и слабее обычной. Это видно на показанном примере димера муравьиной кислоты, образовавшегося благодаря возникновению водородной связи $O \cdots H$:



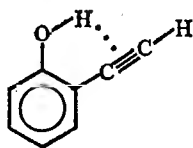
Энергия водородной связи с участием атома кислорода, как и в других случаях, меняется от вещества к веществу и обычно равна ~ 20 кДж/моль.

Связь $O \cdots H$ наиболее часто встречается в природе. Именно ее существованием обусловлены «аномальные» свойства воды, в том числе высокие температуры кипения и плавления (см. ниже), необычно высокие теплоемкость, диэлектрическая проницаемость и др.; увеличение плотности при плавлении (разрушается ажурная благодаря водородным связям структура льда, которую схематически можно представить так:

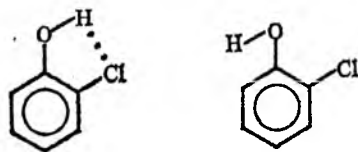


где находящиеся в центрах тетраэдров атомы кислорода связаны с двумя атомами водорода обычными и с двумя другими — водородными связями) и т. д.

Кроме фтора и кислорода водородные связи образуются с азотом (их энергия ~ 10 кДж/моль) с тройной связью, например в *o*-этинилфеноле:



и значительно в меньшей степени с хлором (например в *o*-хлорфеноле), *цис*-форма которого оказывается поэтому устойчивее *транс*-формы:



На рис. 7.8 показано проявление «аномальности» в свойствах веществ с водородными связями, обусловленной повышением энергии связи между молекулами. Табл. 7.2 дает представление об относительной прочности водородных связей.

Энергия димеризации некоторых молекул в газообразном состоянии

Димер	(HF) ₂	(H ₂ O) ₂	(NH ₃) ₂	(HCl) ₂	(H ₂ S) ₂
Энергия димеризации, кДж/моль	29±4	22±6	19±2	9±1	7±1

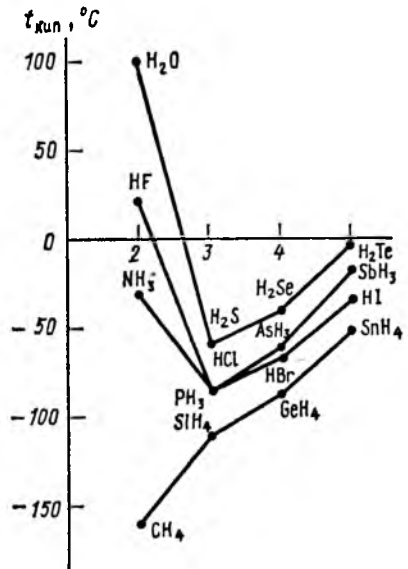
Особенно велика роль водородных связей в биохимических процессах с участием высокомолекулярных соединений, пространственная структура которых во многих случаях обусловлена наличием водородных связей.

§ 4. СОПОСТАВЛЕНИЕ ТИПОВ СВЯЗИ В ВЕЩЕСТВЕ

Говоря о различных типах связи в веществе, имеют в виду главным образом твердое состояние, так как в газообразном состоянии практически отсутствуют любые взаимодействия, кроме межмолекулярных, да и теми часто можно пренебречь из-за больших расстояний между частицами; вопросы же химической связи в жидкостях разработаны недостаточно, хотя можно полагать, что в них не должно быть принципиальных отличий от твердого состояния, так как расстояния между частицами в жидких и твердых телах практически одинаковы.

По характеру связи вещества классифицируют по следующим типам: атомные ковалентные, атомные металлические, ионные и молекулярные. Сразу отметим, что это деление очень условно. Подавляющее большинство веществ обладает смешанным типом связи.

Ковалентной связью называют взаимодействие между атомами, при котором связь возникает (энергия системы понижается) в результате перехода электронов с атомных орбиталей на нижележащие связывающие молекулярные орбитали. Но ведь это при соединении атомов происходит всегда! Если при таком переходе имеет место перераспределение электронной плотности от-



7.8. Температуры кипения некоторых водородных соединений

носителю ядер взаимодействующих атомов, то в результате разделения зарядов возникает ионная составляющая связи. Это также происходит всегда при соединении атомов разных элементов. Когда ионная составляющая связи велика, мы говорим об ионной связи, ионном строении вещества — различие количественное, а не качественное. Экспериментальные данные по эффективным зарядам на атомах свидетельствуют об отсутствии ионной связи даже в «типично ионных» соединениях (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Эффективные заряды катионов в некоторых веществах

Вещество	NaCl	NaBr	NaJ	MgCl ₂	MgBr ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Заряд	0,87	0,83	0,75	1,50	1,38	1,77	1,97

Когда происходит сильное перекрывание АО с их сильным расщеплением в МО, последние группируются в отдельные зоны, которые разделены запрещенными зонами. Повышенная электронная плотность локализуется между парами взаимодействующих атомов — связь насыщаема и направлена. Это имеет место в неметаллических и в меньшей степени полупроводниковых веществах. Если же запрещенная зона отсутствует, мы наблюдаем металлическое состояние. Локальные максимумы электронной плотности в этом случае значительно меньше (рис. 7.9), изменение положения атомов в кристаллической решетке (например, при пластической деформации) не требует существенной перестройки электронной структуры, чем и объясняется специфическая пластичность металлов.

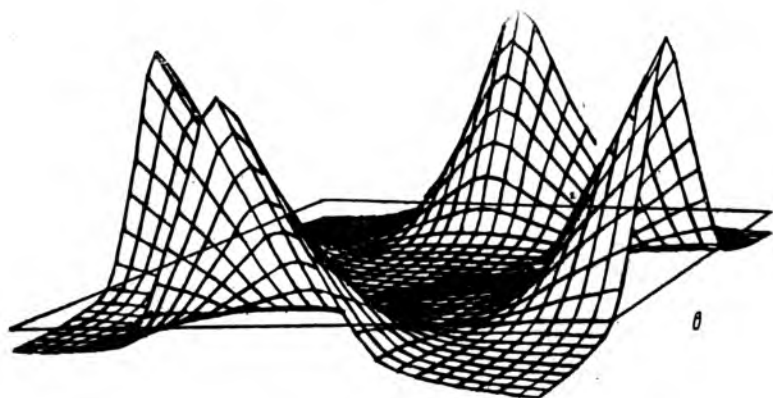
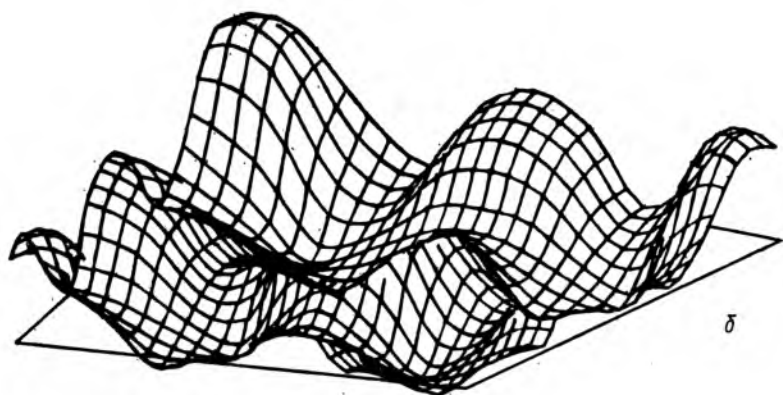
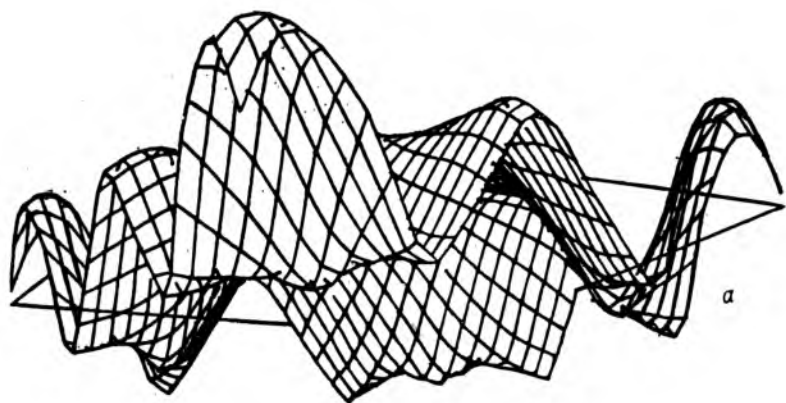
Таблица 7.4

Переход от ковалентной к металлической структуре (IV А группа)

Вещество	Алмаз	Кремний	Германий	Олово		Свинец
				серое	белое	
Ширина запрещенной зоны, эВ	5,7	1,1	0,7	0,1	—	—
Тип вещества	неметалл	полупроводники		металлы		

тичность металлов в отличие от веществ с ковалентными атомными решетками. Как и в случае сопоставления ковалентных веществ с ионными, здесь также существует непрерывный переход от ковалентных веществ к металлическим (табл. 7.4).

Казалось бы, особняком должны стоять вещества молекулярного строения. Однако табл. 7.5 демонстрирует существование и



7.9. Распределение электронной плотности между атомами в ионном веществе NaH (а), в металле главной подгруппы Al (б) и в переходном металле Mo (в). Расчет и рисунок выполнен ЭВМ

здесь непрерывного перехода от молекулярной решетки (серы) к атомной (полоний).

Одно из крупных достижений квантовой химии как раз заключается в том, что все перечисленные типы связей могут быть описаны как частные случаи единого квантомеханического механизма связи. Но эти «частные» случаи *практически различимы*, и вышеприведенная классификация позволяет оценивать на качественном уровне энергию связи в кристалле и другие важные свойства вещества, которые часто зависят от нее решающим образом.

В табл. 7.6 сопоставлены энергия химической связи в решетке (часто называемая просто энергией решетки) с температурами и энтальпиями (теплотами) плавления и кипения веществ с различ-

Таблица 7.5

Переход от молекулярной решетки к атомной

Вещество (элементы VI A группы)	Расстояние между атомами, Å		
	внутри молекул	между молеку- лами	разность
Серя	2,10	3,30	1,20
Селен	2,32	3,46	1,14
Теллур	2,86	3,74	0,88
Полоний	3,34	3,34	0

ными типами преобладающей в них связи. Отметим, что в атомных и молекулярных кристаллах энергия решетки практически равна сумме энтальпий плавления и кипения, т. е. энергии, необходимой для перевода вещества из твердого состояния в газообразное. В ионных же веществах энергия решетки существенно выше такой суммы, так как она определяет затрату энергии, необходимой для разделе-

ния вещества на отдельные ионы, а испарение происходит в виде молекул, так что энергия разрыва связей в твердом веществе частично компенсируется энергией, выделяющейся при образовании молекул газа.

Приведенные в таблице данные показывают, что в каждой группе однотипных веществ проявляются закономерности, определяемые положением химических элементов в периодической системе.

Так, с увеличением иона галогена уменьшается прочность решетки в ряду $\text{NaF}—\text{NaI}$. Также с увеличением размеров атомов ослабевает связь в атомных ковалентных веществах ($\text{C}—\text{Ge}$) или в металлах без d -АО ($\text{Li}—\text{Cs}$). В то же время при таком же движении в группах периодической системы сверху вниз возрастает энергия связи в переходных металлах ($\text{Cr}—\text{W}$), а также в случае молекулярных веществ с ван-дер-ваальсовыми связями ($\text{He}—\text{Rn}$, $\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{Te}$). В последней группе благодаря наличию водородных связей особняком стоит вода.

Большой диапазон свойств металлов обусловлен тем, что перекрывание их валентных орбиталей происходит по-разному. s - (а также p -) АО расщепляются в широкие перекрывающиеся зоны, образуемые молекулярными орбиталями, что и обуслови-

Таблица 7.6

Сопоставление свойств веществ с различными типами связи*

Вещество	Кристаллическая решетка	Энергия решетки, кДж/моль	Температура, °С		Энтальпия, кДж/моль	
			плавления	кипения	плавления	кипения
He	молекулярная	0,10	-271,4**	-268,9	0,007	0,08
Ne	»	2,08	-248,6	-246,0	0,33	1,79
Ar	»	7,68	-189,3	-185,9	1,19	6,5
Kr	»	10,5	-157,37	-155,2	1,64	9,046
Xe]	»	14,9	-111,85	-108,12	2,29	12,63
Rn	»	19,1	-71	-61,9	2,89	16,8
H ₂	»		-259,19	-252,77	0,117	0,916
F ₂	»		-219,6	-188,13	0,510	6,54
Cl ₂	»		-101,03	-34,1	6,41	20,4
Br ₂	»		-7,25	59,2	10,57	29,5
I ₂	»		113,6	185,5	15,8	41,8
H ₂ O	»	50,2	0,00	100,00	6,01	40,66
H ₂ S	»		-85,5	-60,7	2,38	18,7
H ₂ Se	»		-64,8	-41,5	2,51	19,9
H ₂ Te	»		-49,0	-2,0	4,2	23
NaF	ионная	916	996	ок. 1700	33,5	177
NaCl	»	787	801	1490	28,2	138
NaBr	»	740	747	1390	26,2	128
NaI	»	690	661	1300	23,7	
SiC	атомно-ковалентная	1200	разл. 2830			
C	»	710	возг. 3500			
Si	»	365	1420	ок. 3300	49,8	356
Ge	»	328	937	2850	37	340
Sn	атомно-металлическая	302	231,9	2620	7,2	296
Pb	»	192	327,4	1745	4,77	178
Li	»	152	180,5	1340	3,0	138
Na	»	109	97,9	886	2,6	91
K	»	92	63,5	761	2,33	76,9
Rb	»	86	39,3	690	2,19	70
Cs	»	78	28,5	672	2,10	67
Sc	атомная	387	1541	ок. 2850	14,1	315
	ковалентно-металлическая					
Ti	то же	469	1668	ок. 3330	19,3	410
V	»	501	1900	ок. 3400	23	445
Cr	»		1890	2680	21	338
Mn	»		1245	2800	16	227
Fe	»	399	1539	2870	13,8	350
Co	»	420	1492	ок. 2960	23,3	376
Ni	»	360	1455	ок. 2900	17,5	370
Cu	»	339	1083	2543	13,0	302
Zn	»	130	419,5	906,2	7,2	115
Mo	»		2620	4630	36	582
W	»		3420	ок. 5680	61	770

* Пропуски в таблице означают отсутствие соответствующих данных. Количество значащих цифр в приведенных величинах соответствует точности их определения или расчета.

** При давлении 3,00 атм.

вает металлические свойства вещества. В то же время *d*-АО образуют узкие зоны и дают большой вклад в парные межатомные взаимодействия по ковалентному типу, обуславливая высокую прочность связи. Поэтому и имеются примеры металлов с очень непрочными кристаллическими решетками — это в первую очередь непременные металлы главных подгрупп периодической системы, и с очень прочными связями — это переходные металлы, особенно вблизи VIB группы, где заполненные наполовину валентные *d*-АО обеспечивают максимальный избыток электронов на связывающих МО в кристалле.

§ 5. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Говоря о химических веществах³, мы различаем три агрегатных состояния, в которых они могут находиться: твердое, жидкое и газообразное. Условия перехода из одного состояния в другое⁴ зависят от характера связи между частицами вещества, описанного в предыдущих параграфах. При этом надо иметь в виду, что переход из одного агрегатного состояния в другое может сопровождаться изменением самого типа связи. Например, исчезает металлическая связь при испарении металла; в результате плавления неметаллических и полупроводниковых атомных кристаллов возникает металлическая проводимость жидкости и т. д.

Очевидно, чем выше энергия межчастичного взаимодействия (атомов, молекул, ионов) в веществе, тем большая энергия должна быть затрачена на удаление их друг от друга, на разрыв связей между ними, тем, следовательно, выше температуры плавления и кипения (см. табл. 7.6). Из этого неоспоримого факта часто делается неправильный вывод, что переход вещества из конден-

Таблица 7.7

Энергия связи в кристаллах и тепловая энергия молекул

Вещество	Ne	Ar	С _{алм}	Si	Na	W
Энергия решетки, кДж/моль	2,08	7,68	710	365	109	770
Кинетическая энергия молекул газа при температуре кипения, кДж/моль	0,3	1,1	47	44	14	74

³ В общественнонаучном отношении вещество — форма материи с ненулевой массой покоя (в отличие от поля). Химическое вещество — система (нейтральная), образованная взаимодействием атомов. Поэтому мы не будем здесь рассматривать плазменное и другие состояния вещества (по первому определению).

⁴ В качестве условий мы будем учитывать лишь давление и температуру, причем главным образом последнюю.

сированного (твердого или жидкого) состояния в газообразное наступает тогда, когда тепловая (кинетическая) энергия частиц превысит энергию их взаимодействия между собой. Данные табл. 7.7 показывают ошибочность такого заключения.

На самом деле переход вещества из одного агрегатного состояния в другое определяется *относительной* термодинамической стабильностью этих состояний при данных условиях, о чем подробно будет говориться в следующей главе.

Рассмотрим основные особенности каждого состояния.

§ 6. ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Газообразное состояние характеризуется в первую очередь большими в сравнении с размерами частиц газа расстояниями между ними (они различаются в 10—20 раз, так что доля объема газа, приходящаяся на собственный объем молекул, составляет около 0,01%) и потому практически отсутствием взаимодействия между ними. Последнее проявляется только при столкновениях молекул, причем оно, очевидно, зависит от природы этих молекул, т. е. является специфическим для каждого вещества. Чем чаще происходят столкновения, т. е. чем больше молекул содержится в данном объеме газа (чем больше его давление), тем сильнее должно различаться поведение газов. Наоборот, при уменьшении давления и при соответствующем увеличении расстояния между частицами газа⁵ специфика межмолекулярного взаимодействия проявляется все меньше и поведение различных газов может описываться одними и теми же законами.

Во второй половине XVII в. Бойлем и Мариоттом экспериментально был установлен закон, названный их именем: при постоянной температуре объем (V) данной массы газа обратно пропорционален давлению (p):

$$pV = \text{const.}$$

На рубеже XVIII—XIX вв. Шарлем и Гей-Люссаком был сформулирован закон (также названный их именем): объем (при постоянном давлении) и давление (при постоянном объеме) данной массы газа линейно зависят от температуры:

$$V = \frac{V_0}{273,15} T, \quad p = \frac{p_0}{273,15} T,$$

где V_0 и p_0 — соответственно объем и давление данной массы газа при 0°C (273, 15 К).

⁵ Число столкновений пропорционально давлению. Так, при 0°C в 1 см^3 кислорода при давлении 1 атм каждая молекула испытывает 4,5 млрд столкновений за 1 с; при легко достижимом в лаборатории давлении 0,001 мм рт. ст. (10^{-6} атм) — лишь 4,5 тыс.

Из этих уравнений можно вывести так называемый объединенный газовый закон для заданного количества газа:

$$pV/T = \text{const.} \quad (7.1)$$

Если количество газа 1 моль, условия нормальные ($p = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$, $T = 0^\circ \text{C} = 273,5 \text{ К}$), то константа этого уравнения может быть вычислена с учетом того, что молярный объем идеального газа (см. ниже) при таких условиях равен $22,41383 \pm \pm 0,00070) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Эта константа называется универсальной газовой постоянной и обозначается R . Ее численные значения в зависимости от используемых единиц приведены в табл. 7.8. Физи-

Таблица 7.8
Значения универсальной газовой постоянной

Единицы измерения			Численное значение R
p	V	R	
Па	м ³	Па·м ³ /К·моль = Дж/К·моль	$8,31441 \pm 0,00026$
атм	л	кал/К·моль	1,99
мм рт. ст.	л	атм·л/К·моль	0,082
		(мм рт. ст.)·л/К·моль	62,40

ческий смысл R — работа по расширению 1 моль идеального газа при давлении 1 атм при повышении температуры на 1° .

Для ν моль газа уравнение (7.1) будет иметь вид

$$pV/T = \nu R,$$

или

$$pV = \nu RT \quad (7.2)$$

— уравнение Клапейрона—Менделеева, которым чаще всего пользуются для количественных расчетов реакций с участием газов.

Вышеприведенные законы газового состояния вполне точны для предельного состояния газов, когда их давление стремится к нулю. Такое предельное состояние названо *идеальным состоянием*; идеальными газами называют воображаемые газы, которые при разных температурах и конечных давлениях строго подчиняются вышеприведенным законам. Вполне идеальным был бы гипотетический газ, состоящий из частиц, не имеющих объема — материальных точек, которые при столкновениях ведут себя, как абсолютно упругие шары.

Отклонение поведения реальных газов от идеального (см., например, табл. 3.2 молярных объемов некоторых газов) как раз и обусловлено ненулевым объемом их молекул и неупругим взаимодействием (притяжением) их между собой.

В 1873 г. Я. Д. Ван-дер-Ваальс (1837—1923) учел существование сил притяжения между нейтральными молекулами (отсю-

да «силы Ван-дер-Ваальса») и предложил следующее уравнение состояния для 1 моль газа:

$$(p+a/V_M^2)(V_M-b)=RT. \quad (7.3)$$

Здесь V_M — молярный объем газа при данных условиях, член a/V_M^2 учитывает силы притяжения между молекулами газа, что должно приводить к его сжатию, как под действием давления, и b — параметр, связанный с собственным объемом частиц, увеличение которого увеличивает вероятность столкновений и уменьшает длину свободного пробега молекул газа. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса для некоторых газов приведены в табл. 7.9. Чем меньше постоянные a и b , тем ближе поведение газа к идеальному; при уменьшении давления в пределе $V_M \rightarrow \infty$, $a/V_M^2 \rightarrow 0$, $(V_M-b) \rightarrow V_M$ уравнение (7.3) переходит в уравнение идеального газа (7.2).

Таблица 7.9

Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса (7.3) некоторых веществ⁶

Вещество	a , л ² ·атм/моль ²	b , л ³ /моль
H ₂	0,2444	0,02661
He	0,0341	0,02370
NH ₃	4,175	0,03710
N ₂	1,390	0,03912
CO	1,487	0,02640
O ₂	1,360	0,03183
Ar	1,347	0,03221
CO ₂	3,592	0,04267
HCl	3,673	0,04084
H ₂ O	5,464	0,03049

⁶ Приведенные данные полезно сопоставить с величинами молярных объемов, указанными в табл. 3.2.

§ 7. ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Характерной особенностью твердого состояния вещества является постоянство его формы. Это значит, что составляющие его частицы (ионы, атомы, молекулы) жестко связаны между собой и их тепловое движение происходит как колебание около неподвижных точек, определяющих равновесное расстояние между частицами — расстояние, на котором потенциальная энергия притяжения имеет минимум. Относительное положение точек равновесия во всем веществе должно обеспечивать минимальную энергию всей системы, что реализуется при их определенном упорядоченном расположении в пространстве, т. е. в кристалле. «Кристаллом, — по определению выдающегося русского кристаллографа Г. В. Вульфа (1863—1925), — называется твердое тело, ограниченное в силу своих внутренних свойств плоскими поверхностями — гранями».

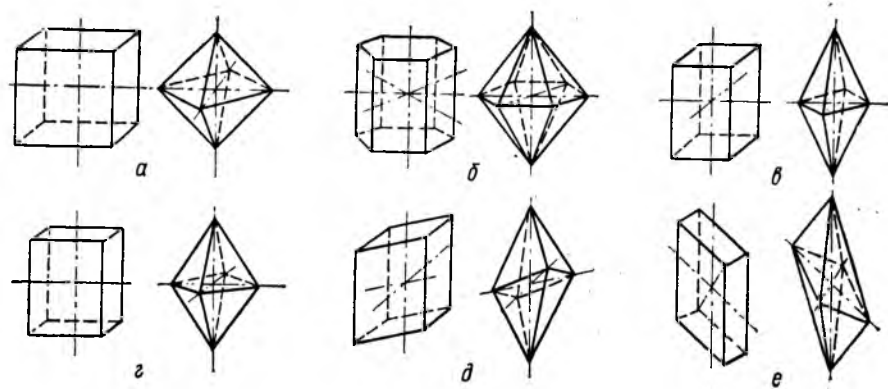
Таковыми внутренними свойствами являются симметрия в расположении образующих кристалл частиц и как следствие этого анизотропия свойств, т. е. неодинаковость свойств по разным направлениям, что обусловлено и различным чередованием частиц, и различными расстояниями между ними в зависимости от направления. Например, если из кубического кристалла поваренной соли вырезать стержень с поперечным сечением 1 мм² пер-

пендикулярно какой-либо паре граней, то при испытании на разрыв он разорвется при нагрузке 0,6 кг (5,6 Н); такой же стержень, вырезанный параллельно диагонали грани куба, имеет прочность 1,2 кг/мм² (11,3 МПа); максимальную прочность имеет стержень, параллельный пространственной диагонали куба, — 2,2 кг/мм² (21,1 МПа).

В зависимости от относительных размеров частиц, образующих кристалл, и типа химической связи (ее направленности) вещества образуют кристаллы различной формы, определяемой способом соединения частиц. Число этих форм ограничено.

В соответствии с геометрической формой кристаллов существуют следующие кристаллические системы, или сингонии: кубическая, гексагональная, тетрагональная, ромбическая, моноклинная и триклинная (рис. 7.10) — всего шесть систем, которые различаются характером расположения координатных осей и их длиной.

В кубической системе все три оси имеют равную длину и пересекаются под углом 90°. Основные формы кубической системы — куб и октаэдр (рис. 7.10, а). В этой системе кристаллизуется



7.10. Существующие кристаллические системы: а — кубическая, б — гексагональная, в — тетрагональная, г — ромбическая, д — моноклинная, е — триклинная

~8% всех изученных кристаллов, например многие металлы, алмаз, NaCl, KCl и др.

В гексагональной системе две оси имеют равную длину и находятся в одной плоскости под углом 60°, а третья располагается под углом 90° и не равна им. Основные формы гексагональной системы — гексагональные призма и бипирамида (рис. 7.10, б). В этой системе кристаллизуется ~7% всех изученных кристаллов, например многие химические элементы, H₂O, SiO₂, NaNO₃ и др.

В тетрагональной системе все три оси пересекаются под углом 90°. Две из них имеют равную длину, а третья не равна им. Ос-

новые формы тетрагональной системы — квадратная призма и бипирамида с квадратным основанием (рис. 7.10, в). В этой системе кристаллизуется ~5% всех изученных кристаллов, например Sn, SnO₂ и др.

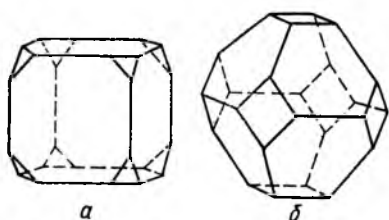
В ромбической системе все три оси пересекаются под углом 90°, но имеют различную длину. Основные формы ромбической системы — призма и бипирамида (рис. 7.10, г).

В этой системе кристаллизуется ~28% всех изученных кристаллов, например S, KNO₃, K₂SO₄ и др.

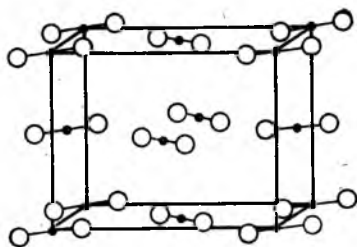
В моноклинной системе две оси пересекаются под углом, отличающимся от 90°, а третья ось располагается под углом 90° к этим двум осям. Все три оси имеют различную длину. Основные формы моноклинной системы — призма и бипирамида (рис. 7.10, д). В этой системе кристаллизуются ~42% всех изученных кристаллов, например S, KClO₃, Na₂SO₄·10H₂O и др.

В триклинной системе все три оси имеют различную длину и располагаются под разными углами, отличающимися от 90°. Основные формы триклинной системы — призма и бипирамида (рис. 7.10, е). В этой системе кристаллизуется ~10% всех изученных кристаллов, например K₂Cr₂O₇, CuSO₄·5H₂O и др.

Из рис. 7.10 видно, что в различных системах кристаллов повторяются основные геометрические формы — призмы и пирамиды. Однако для естественных кристаллов характерны не только основные формы, но и комбинации этих форм. Так, кристалл, изобра-



7.11. Комбинация основных форм кубической системы: а — комбинация куба и октаэдра, б — комбинация октаэдра и куба



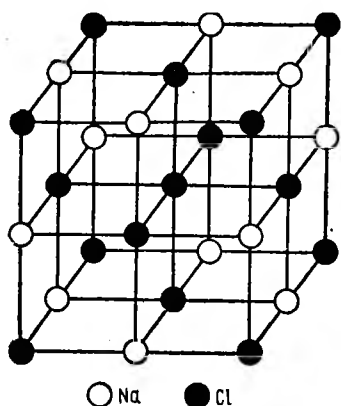
7.12. Кристаллическая решетка льда

раженный на рис. 7.11, а, является комбинацией куба и октаэдра, а кристалл, изображенный на рис. 7.11, б, — комбинацией октаэдра и куба.

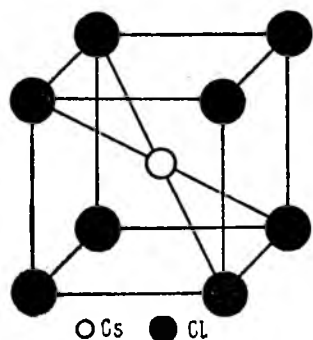
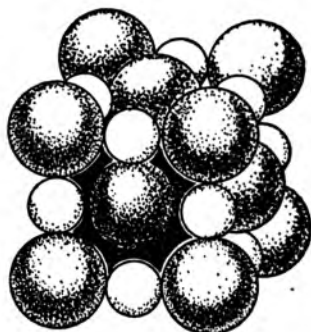
На рис. 7.12—7.16 приведены примеры структур с разными типами химической связи: молекулярной, ионной, атомно-ковалентной и атомно-металлической.

Многие вещества в зависимости от условий могут кристаллизоваться различным способом — явление *полиморфизма*⁷. Так, об-

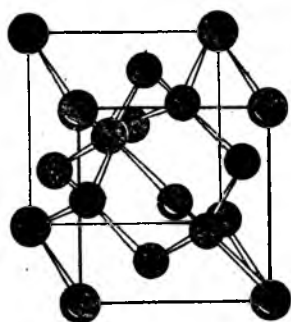
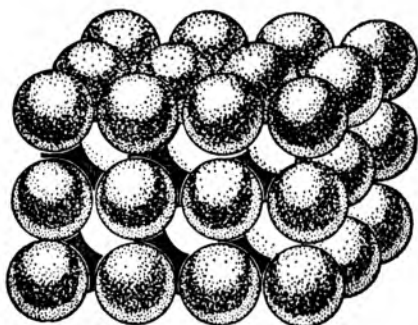
⁷ Греч. «поли» — много и «морфос» — форма.



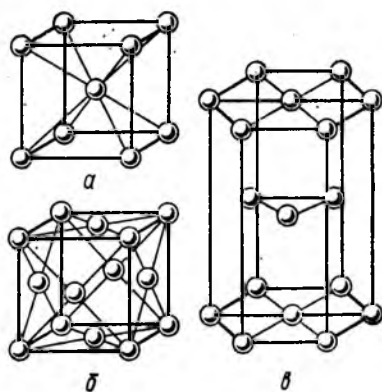
7.13. Кристаллическая решетка хлорида натрия



7.14. Кристаллическая решетка хлорида цезия



7.15. Кристаллическая решетка алмаза



7.16. Кристаллические решетки металлов. *a* — вольфрам, *б* — медь, *в* — магний

еще известны полиморфные модификации углерода — алмаз и графит; в гл. 4 упоминалось о двух формах железа — объемно-центрированной кубической типа вольфрама (рис. 7.16, а) и гранецентрированной кубической типа меди (рис. 7.16, б).

Полиморфизмом могут обладать не только простые вещества, но и соединения, ярким примером которых может служить лед, имеющий в зависимости от давления свыше 7 модификаций; или хлорид аммония NH_4Cl , который может кристаллизоваться по типу NaCl (см. рис. 7.13) или CsCl (см. рис. 7.14). Полиморфизм является частным случаем аллотропии (последняя включает в себя еще возможность варьирования состава молекул, как, например, O_2 и O_3 или модификации серы и др.).

Если два разных вещества имеют одинаковую кристаллическую структуру, формально одинаковую химическую формулу и не очень сильно различаются по размеру (не более чем на 10—15%) образующих их частиц (атомов, ионов), то они могут образовывать *смешанные кристаллы* — твердые растворы — и называются *изоморфными*⁸. Это явление, открытое в 1819 г. Митчерлихом, позволило установить в свое время формулы многих неизвестных веществ, изоморфных известным. Примеры изоморфных веществ следующие: NaCl — KCl , CaCO_3 — CaNO_3 , KBF_4 — KMnO_4 — BaSO_4 ⁹.

Конечно, строгая периодичность расположения атомов (ионов, молекул) в кристаллической решетке возможна только в идеальном случае. Условия роста кристаллов, флуктуации теплового движения, смещающие атом из положения равновесия, механические воздействия на вещество, обязательное наличие примесей и т. п. обуславливают наличие большего или меньшего числа нарушений идеальной структуры.

Это так называемые *дефекты кристаллического строения*, присутствие которых сказывается, и иногда очень существенно, на свойствах кристаллов. Так, техническое железо имеет прочность 175—315 МПа (около 25 кг/мм²), сложнелегированная сталь рекордной прочности — 3900 МПа (400 кг/мм²), а бездефектный кристалл чистого железа — 13000 МПа (1300 кг/мм²). Многие другие практически важные свойства кристаллов определяются именно присутствием специально создаваемых дефектов структуры, в частности, каталитическая активность, полупроводниковые свойства, способность к люминесценции, окраска и другие.

§ 8. ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ. СТЕКЛО

Из сказанного в предыдущих параграфах ясна принципиальная разница между газообразным (в идеальном приближении полностью неупорядоченным) и кристаллическим (в идеальном

⁸ Греч. «изо» — равный, одинаковый и «морфос» — форма.

⁹ Последние примеры — свидетельство условности приписываемых атомам зарядов даже в ионном веществе; здесь оказываются эквивалентными ионы различных зарядов.

приближении полностью упорядоченным) состояниями веществ. Существует и промежуточное состояние, которое в зависимости от вязкости называется жидким (с малой вязкостью) или стеклообразным (с большой вязкостью). Это промежуточное состояние с точки зрения характера химического взаимодействия между структурными частицами вещества не отличается от кристаллического; с точки зрения упорядоченности структуры является промежуточным между газом и кристаллом.

При плавлении кристалла разрушается существующий в нем порядок составляющих его частиц, распространявшийся на весь данный кристалл — так называемый *дальний порядок*. В жидкости остается только *ближний порядок*, связанный с существованием предпочтительного (энергетически более выгодного) окружения каждой частицы другими (например, положительного иона отрицательными); такие сравнительно небольшие упорядоченные группы полностью неупорядоченно расположены в пространстве, кроме того, между ними имеются пустоты, и это обеспечивает характернейшее свойство жидкостей — текучесть.

Таблица 7.10

Сравнение кристаллического и жидкого состояний

Вещество	Координационное число		$\frac{r_{ж} - r_{к}}{r_{к}}$, %	$\frac{V_{ж} - V_{к}}{V_{к}}$, %
	в кристалле	в жидкости		
Натрий	14	9,3	2,96	3,0
Алюминий	12	10,8	2,80	8,3
Германий	4	8,1	11,11	-6,5
Золото	12	11	-0,69	6,5
Свинец	12	10,5	-1,72	6,5

$r_{ж}$ и $r_{к}$ — средние межатомные расстояния в жидкости и кристалле.

$V_{ж}$ и $V_{к}$ — удельные объемы жидкости и кристалла вблизи температуры плавления.

Табл. 7.10 позволяет сравнить некоторые характеристики твердого (кристаллического) и жидкого состояний. Координационное число — число ближайших соседей — при плавлении атомных кристаллов (Na, Al, Au, Pb) уменьшается, а ковалентных (Ge) увеличивается. При этом межатомные (на самом деле межъядерные) расстояния в среднем могут как увеличиваться (Na, Al, Ge), так и уменьшаться (Pb, Au). Однако, если это изменение не очень велико, объем при плавлении увеличивается¹⁰. Лишь при превра-

¹⁰ Отметим сравнительно небольшое изменение объема при таком переходе в отличие от перехода из конденсированного состояния в газообразное, где оно составляет сотни процентов; в частности, и этим определяется близость жидкого и твердого состояний в отличие от газообразного.

щении ковалентных кристаллов (например, германия) в металлическую жидкость, сопровождающемся возрастанием координационного числа, несмотря на увеличение среднего межатомного расстояния, объем уменьшается. Здесь отчетливо видно, что объем вещества зависит главным образом не от межатомных расстояний, а от структуры. Примером этому может служить также вода (см. гл. 17).

Как указывалось в § 5, температура перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое определяется относительной устойчивостью этих состояний в термодинамическом, а не структурном смысле. Поэтому возможны метастабильные состояния переохлажденной жидкости (например, вода может быть сохранена в жидком виде до температуры -40°C и ниже, легко достигается переохлаждение железа на $100-150^{\circ}$ ниже температуры его плавления, и т. д.), а также перегретого кристалла (например, алюминий может быть нагрет без расплавления до 665°C , т. е. выше температуры его плавления 660°C), хотя последнее — значительно более редкое явление, так как скорость фазового перехода, как и многих других физико-химических процессов, зависит от температуры, возрастает с ее повышением¹¹.

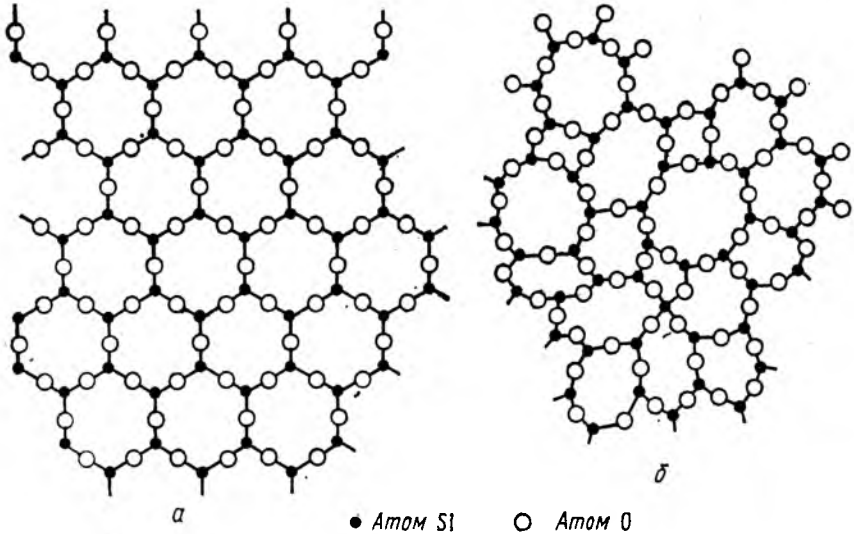
Жидкое состояние вещества занимает определенный участок на температурной шкале. Снизу он ограничен температурой кристаллизации (или, что то же, температурой плавления). Сверху — так называемой критической температурой (существование которой установил Д. И. Менделеев). С повышением давления повышается температура, при которой жидкость находится в равновесии со своим паром. При температурах выше критической ни при каком давлении состояния «жидкость» и «пар» не различимы, остается одно полностью неупорядоченное газообразное состояние вещества. Выше этой температуры, следовательно, никаким давлением нельзя добиться конденсации газа в жидкость. Это относится, например, к основным компонентам воздуха — азоту и кислороду, поэтому столь безуспешными были первые попытки получить жидкий воздух путем повышения давления при комнатной температуре. В табл. 7.11 приведены координаты критических точек некоторых веществ. Заметим, что ими определяется выбор жидкостей для холодильных устройств (в частности, аммиака, фреона и т. п.).

¹¹ Напомним, что существуют переохлажденный пар (используется, например, в камере Вильсона для наблюдения треков заряженных, в том числе элементарных, частиц) и перегретая жидкость (применяется в пузырьковых камерах для тех же целей). Существование таких метастабильных состояний (перегретых и переохлажденных) объясняется необходимостью зародышеобразования новой фазы, для чего требуется затрата энергии на создание новой поверхности — границы раздела между фазами. Кроме того, в принципе при температуре равновесного сосуществования фаз невозможен процесс, так как его движущая сила — изменение свободной энергии (см. след. гл.) — равна нулю. Необходим перегрев для перехода в высокотемпературное состояние и переохлаждение — в низкотемпературную фазу.

Критические температура и давление некоторых веществ

Вещество	$T_{к'}$, °C	$p_{к'}$, атм	Вещество	$T_{к'}$, °C	$p_{к'}$, атм
He	-267,9	2,26	HCl	51,4	81,5
H ₂	-239,9	12,8	HF ₂ Cl ₂ (фреон-12)	111,5	39,6
N ₂	-147,0	33,5	NH ₃	132,4	33,5
CO	-140,3	34,5	Cl ₂	144	76,1
Ag	-122,5	48,0	H ₂ O	374,2	218,3
O ₂	-118,4	50,1	D ₂ O	370,9	218,6
CH ₄	-82,1	45,8	I ₂	553	?
O ₃	-12,1	54,6	S	1040	116
CO ₂	31,0	72,9			

В начале параграфа говорилось о стеклообразном состоянии, которое со структурной точки зрения следует отнести к жидкому состоянию вещества: в нем имеется ближний и отсутствует дальний порядок. Рис. 7.17 схематически на двумерной модели пока-

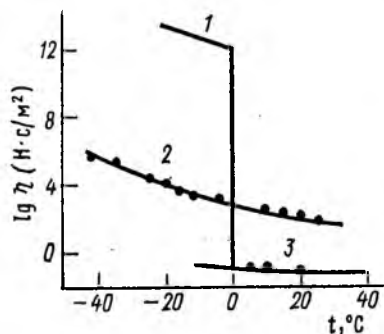


7.17. Строение кристаллического (а) и аморфного (б) кварца

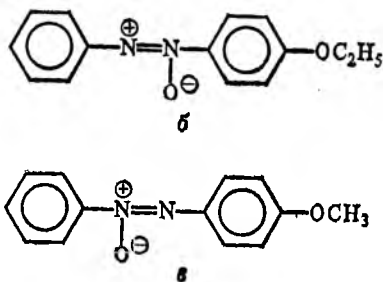
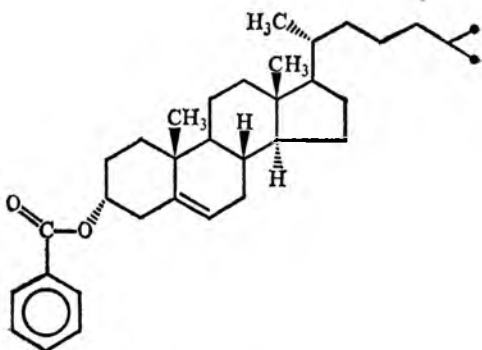
зывает разницу в структурах кристаллического и стеклообразного кварца. Тем не менее подобные вещества сохраняют свою форму в течение длительного времени, как и твердые кристаллические вещества. Здесь существенным является указание на время. За достаточно большой промежуток времени течение все-таки наблюдается. Даже обычное стекло изменяет свою форму — течет под действием силы тяжести, правда, для наблюдения этого явления требуются многие десятки лет. С повышением температуры

текучесть увеличивается, так как уменьшается вязкость. На рис. 7.18 приведено изменение вязкости с температурой вблизи перехода твердое — жидкое для кристаллического вещества (лед) и типичного стеклообразного (глицерин). Видно, что в отличие от кристаллического стеклообразное вещество не имеет какой-либо определенной температуры плавления, здесь нет фазового перехода, но лишь непрерывное изменение вязкости.

Стеклообразное состояние возникает, когда при понижении температуры жидкости скорость ее кристаллизации — образования упорядоченной структуры с минимальной энергией — мала сравнительно со ско-



7.18. Температурная зависимость вязкости водяного льда (1), глицерина (2) и воды (3). Равновесная температура плавления глицерина +18°C



7.19. Структурные формулы холестерилбензоата (а), параазоксибензола (б) и параазоксианизола (в)

ростью охлаждения, сопровождающегося увеличением вязкости. Это имеет место в первую очередь в веществах с полимерной структурой, в частности в силикатных материалах. При очень больших скоростях охлаждения (порядка миллионов градусов в секунду) в стеклообразном состоянии могут быть получены даже металлы. При этом они приобретают новые, часто полезные свойства. Например, стеклообразная хромо-никелевая сталь обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем даже платина.

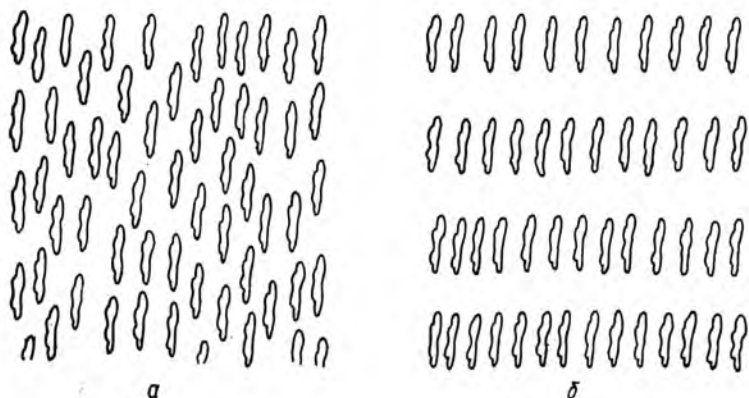
Стеклообразное состояние имеет более высокую энергию, чем кристаллическое (например, $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{В}_2\text{О}_{3\text{стекл}}) = -1253,9$ кДж/моль, $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{В}_2\text{О}_{3\text{крист}}) = -1272,8$ кДж/моль), и потому термодинамически неустойчиво (метастабильно). С течением времени происходит

кристаллизация, которая ускоряется при появлении центров кристаллизации, например под действием ионизирующего (в частности, гамма-) излучения. Так получают кристаллические силикатные стекла — ситаллы, имеющие прочность металлов и прозрачные для радиоволн, что находит применение в ракетной технике.

§ 9. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

В 1889 г. Рейницер обнаружил, что при плавлении некоторых веществ (ими были холестерил-бензоат, параазоксифенетол, параазоксианизол, структурные формулы показаны на рис. 7.19) образуется жидкость, обладающая анизотропными свойствами, характерными для кристалла. Тем самым было открыто третье конденсированное состояние вещества — жидкокристаллическое, которое по аналогии с кристаллическим (имеющим форму) и жидким (аморфным) было названо *мезоморфным*¹². Это состояние, в отличие от стеклообразного, является термодинамически стабильным. Переходы из него в кристаллическое состояние при понижении и в изотропное жидкое состояние при повышении температуры происходят обратимо. В случае холестерил-бензоата плавление его кристаллов происходит при 145° С с образованием мутной жидкости — жидких кристаллов, которые превращаются в прозрачный расплав при 179° С.

В настоящее время известно уже много тысяч веществ, которые могут быть получены в жидкокристаллическом состоянии. Необходимым условием для этого должны быть вытянутая форма их молекул и асимметричное строение. Тогда при разрушении кристаллической решетки во время плавления эти молекулы ориентируются определенным образом относительно друг друга (их длинные оси располагаются параллельно), что обеспечивает



7.20. Схема расположения молекул в жидком кристалле

¹² Греч. «мезо» — средний.

минимум энергии, т. е. стабильность системы (рис. 7.20). При этом они могут свободно перемещаться параллельно самим себе, т. е. система обладает текучестью, характерной для жидкости. В то же время сохраняется упорядоченное расположение, упорядоченная структура, обуславливающая свойства, характерные для кристалла.

Высокая подвижность этой структуры дает возможность управлять ею в результате весьма слабых воздействий (тепловых, электрических, магнитных и т. п.), т. е. изменять свойства вещества (например, оптические), что и используется широко в современной технике, в том числе во всем известных часах.

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. ПРЕДМЕТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Предметом *химии* является одна из форм движения материи — химическая, проявляющаяся в химических процессах — реакциях. Мерой этой формы, как и всех остальных форм движения материи, служит энергия.

Предметом термодинамики является изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходами энергии между телами в форме теплоты и работы.

Химическая термодинамика применяет законы таких превращений для определения направления и степени протекания химических реакций.

Существенную роль в термодинамике играет понятие *термодинамическая система* (в дальнейшем просто система). Под системой в термодинамическом смысле понимают выделенную из внешней среды (реальными границами или мысленными) совокупность тел (веществ), которые могут обмениваться между собой энергией и веществом. Необходимым атрибутом термодинамической системы является большое число составляющих ее частиц, настолько большое, чтобы законы статистики выполнялись для нее с достаточной точностью. (Это требование становится ясным при попытке применить понятие «теплота» к одной молекуле.)

Различают *изолированные системы* — те, которые не могут обмениваться с внешней средой ни веществом, ни энергией; *закрытые системы* могут обмениваться с внешней средой только энергией, но не веществом; *открытые системы* обмениваются с внешней средой и веществом и энергией.

Состояние системы характеризуется набором ее свойств — *параметров состояния*, к которым относятся, в частности, химический состав системы, температура, объем и т. д. Не все параметры, определяющие состояние системы, являются независимыми. Например, в случае идеального газа его состояние описывается *уравнением состояний* Менделеева—Клапейрона $pV = \nu RT$, в которое входят 4 параметра (давление p , объем V , количество вещества ν и температура T), из которых независимыми оказываются, очевидно, только три.

Каждая система характеризуется ее *внутренней энергией* (обозначается U). Эта энергия складывается из энергий образующих ее составных частей, в том числе молекул, атомов, электронов, ядер, внутриядерных частиц и т. д. Она представляет собой сумму кинетической энергии движения указанных частиц и потенциальной энергии их взаимодействия между собой, а также соб-

ственную энергию, отвечающую массе покоя частиц $E=mc^2$. Так как окончательное строение материи неизвестно (и не будет известно никогда), то учесть все виды взаимодействия всех видов частиц невозможно, т. е. невозможно знать значение U . Но термодинамика, имеющая дело с *изменением* энергии, в этом не нуждается, как это станет ясно из дальнейшего. Внутренняя энергия не включает в себя кинетическую энергию системы в целом и ее потенциальную энергию во внешних полях, в частности, гравитационном.

Изменение энергии некоторой системы может происходить путем ее обмена с другими системами теплотой и (или) совершения работы (ею или над нею). Существуют различные виды работы, которые в химической термодинамике подразделяются на *механическую*, совершаемую в результате изменения объема системы (при постоянном давлении она равняется $A=p\Delta V$), и все остальные, объединяемые термином обобщенная, или *полезная*, работа. Здесь имеется в виду «полезная» в химическом отношении, т. е. такая работа, при совершении которой протекают химические реакции; примером может служить работа электрического тока при электролизе.

§ 2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

На основании всей практической деятельности человечества, в том числе научно-исследовательской, естествознание, а также материалистическая философия пришли к установлению постулата — *закона сохранения энергии*, в соответствии с которым энергия не создается из ничего и не может превратиться в ничто; если в течение процесса исчезает энергия определенного вида, то взамен появляется эквивалентное количество энергии другого вида.

В случае изолированной системы, т. е. системы, которая не может обмениваться с внешней средой ни энергией, ни веществом, закон сохранения энергии требует, чтобы ее внутренняя энергия однозначно определялась ее параметрами состояния, т. е. была бы одной и той же независимо от того, каким способом она образовалась, если ее параметры состояния те же. Иными словами, *внутренняя энергия есть функция состояния*. Это одна из формулировок *первого закона термодинамики*.

В случае закрытой системы следствием закона сохранения энергии является то, что изменение внутренней энергии системы U равно разности сообщаемой системе теплоты Q и совершаемой ею при этом работы A :

$$\Delta U = Q - A. \quad (8.1)$$

Это тоже формулировка первого закона термодинамики.

Если в процессе поглощения или выделения теплоты никакая работа не совершается ($A=0$), это возможно только, если объем

системы не изменяется, т. е. в изохорном процессе), то вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии (последняя возрастает, когда система теплоту поглощает — эндотермический процесс, и убывает, когда теплота выделяется во внешнюю среду — экзотермический процесс):

$$Q_v = \Delta U.$$

В эндотермическом процессе, следовательно, $\Delta U > 0$ и в экзотермическом $\Delta U < 0$.

Если в процессе обмена теплотой с внешней средой, осуществляемом при постоянном давлении, т. е. в изобарном процессе, единственным видом работы оказывается работа расширения, то

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Вводя обозначение

$$H = U + pV,$$

получаем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Величина H называется энтальпией; ее изменением определяется тепловой эффект процесса, проводимого при постоянном давлении. Так же, как и в случае изменения U , в эндотермическом процессе энтальпия системы возрастает ($\Delta H > 0$) и в экзотермическом убывает ($\Delta H < 0$). Как и внутренняя энергия, энтальпия является функцией состояния, т. е. не зависит от пути, каким система пришла в данное состояние.

§ 3. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

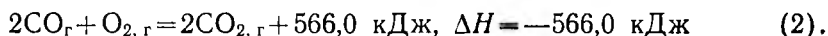
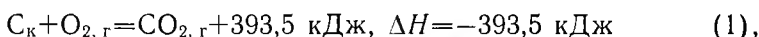
Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется *термохимией*. При этом в термохимии, как правило, рассматриваются лишь тепловые эффекты, измеренные при постоянном объеме (тогда $Q_v = \Delta U$) или постоянном давлении (тогда $Q_p = \Delta H$). Следствием этого является *основной закон термохимии*, сформулированный в 1840 г. Г. И. Гессом как закон постоянства сумм теплот: «Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов»¹. В современной формулировке этот закон гласит, что тепловой эффект процесса ($Q_v = \Delta U$ или $Q_p = \Delta H$) зависит только от пути перехода из одного состояния в другое.

Большинство реализуемых на практике процессов осуществляется при постоянном давлении, и в дальнейшем будут рассматриваться только они.

¹ Гесс Г. И. Термохимические исследования. М., 1958. С. 20.

Уравнения реакций, записываемые с тепловым эффектом, называются термохимическими. Закон Гесса (его можно назвать законом об аддитивности теплот реакций) позволяет обращаться с ними, как с алгебраическими уравнениями, т. е. на его основе путем комбинаций уравнений реакций с известными тепловыми эффектами можно вычислять неизвестные тепловые эффекты других реакций, которые еще не изучены, или не могут быть определены экспериментально, или просто отсутствуют в справочниках термодинамических величин.

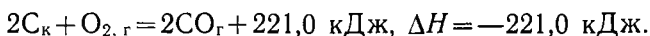
Например, можно провести следующие реакции и измерить их тепловые эффекты (еще раз напомним, что здесь и в дальнейшем, если не оговорено противное, будут рассматриваться только процессы при постоянном давлении):



Отсюда можно вычислить изменение энтальпии (или, говорят, «энтальпии») в реакции, которую затруднительно провести на практике (всегда образуется смесь CO и CO₂):



Действительно, умножив почленно уравнение (1) на 2 и вычтя из него уравнение (2), получим



Следует обратить внимание, что численная величина энтальпии реакции зависит от способа написания последней. Так, последняя реакция может быть записана в форме



для нее, очевидно, $\Delta H = -110,5 \text{ кДж}$ — в два раза меньше, чем при записи (3). Поэтому, указывая энтальпию реакции, необходимо или приводить само уравнение реакции, или записывать ее, например, так: в первом случае $\Delta H = -221,0 \text{ кДж}/2 \text{ моль CO}$, во втором — $\Delta H = -110,5 \text{ кДж}/\text{моль CO}$.

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Благодаря аддитивности теплот реакций нет необходимости табулировать теплоты всех реакций, да это и невозможно из-за практически бесконечного числа возможных реакций между миллионами известных веществ. Достаточно иметь данные о теплотах (энтальпиях) того минимального числа реакций, из которых можно получить все остальные. Таким общепринятым минимумом справочных данных служат *энтальпии образования* веществ. (Энтальпия веществ, как и их внутренняя энергия, не определима.)

Энтальпией образования называется энтальпия реакции образования 1 моль вещества в стандартном состоянии из соответ-

вующих простых веществ, также взятых в стандартных состояниях.

Из такого определения следует, что энтальпии образования простых веществ равны нулю.

В качестве *стандартного состояния вещества* выбирают, как правило, наиболее устойчивое его состояние при *стандартном давлении* (1 атм = 101325 Па) и данной температуре. Так, при комнатной температуре стандартным состоянием кислорода будет его газообразное состояние с парциальным давлением 1 атм; стандартное состояние углерода — твердое, кристаллическое, причем графит, а не алмаз, так как графит стабильнее термодинамически (см. ниже); при температуре ниже 0° С стандартным состоянием воды будет твердое, в интервале 0—100° С — жидкое и при более высоких температурах — газообразное². Обычно табличные значения стандартных энтальпий образования приводятся для так называемой стандартной температуры 25° С = 298,15 К. Обычная форма записи (значок «⁰» обозначает стандартную величину):

$$\Delta H_{\text{обр}, 298}^0(\text{O}_{2,\text{г}}) = 0, \Delta H_{\text{обр}, 298}^0(\text{C}_{\text{графит}}) = 0, \Delta H_{\text{обр}, 298}^0(\text{C}_{\text{алмаз}}) = \\ = 1,83 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{\text{обр}, 298}^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -294,6 \text{ кДж/моль и т. д.}$$

Часто, если данные приведены при 25° С, указание на температуру опускают.

Энтальпии вышеприведенных реакций (1) и (4) (но не (3)) могут служить примерами энтальпий образования диоксида и оксида углерода соответственно:

$$\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_{2,\text{г}}) = -393,5 \text{ кДж/моль и } \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_{\text{г}}) = -110,5 \text{ кДж/моль.}$$

Отметим необходимость указания агрегатного состояния веществ, для которых проводятся термохимические расчеты. Рис. 8.1 поясняет сказанное на энтальпийной диаграмме (переходы 1—3). Очевидно, что энтальпии переходов 4—6 суть энтальпии фазовых переходов газ—жидкое, газ—твердое и жидкое—твердое соответственно, т. е. энтальпии испарения, плавления и возгонки. Эта же диаграмма иллюстрирует и закон Гесса. Видно, что энтальпия реакции (1) (переход 1) равна сумме энтальпий реакций (4) (переход 7) и (2) (переход 8). Вычисленная в тексте энтальпия реакции (4) (переход 7) есть разность энтальпий реакций (1) (переход 1) и (2) (переход 8).

Приведенная на рис. 8.1 диаграмма иллюстрирует также использование табличных энтальпий образования веществ для расчета энтальпий реакции. Видно, что энтальпия реакции (2) есть разность энтальпий образования продукта реакции CO₂ и ис-

² Выбор стандартного состояния обусловлен соображениями удобства расчетов и, главное, возможностью его воспроизведения. Поэтому, например, стандартным состоянием фосфора при комнатной температуре считают не наиболее устойчивую его модификацию — красный фосфор, а белый фосфор, который легче получить в чистом виде.

ходного вещества CO (с учетом равенства нулю энтальпии образования O₂ — простого вещества). Это важнейшее для термохимических расчетов следствие закона Гесса: энтальпия реакции равна разности энтальпий образования продуктов реакции и энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta H_p = \sum_j \Delta H_{\text{обр}}(j) - \sum_i \Delta H_{\text{обр}}(i),$$

где индексы j и i относятся к продуктам реакции и исходным веществам соответственно.

Для расчетов удобна следующая форма записи:



$$\Delta H_{\text{обр}}^0 \quad -1117 \quad 4(-110,5) \quad 4(-393,5) \quad 0$$

$$\Delta H_p^0 = 4(-393,5) - (-1117 + 4(-110,5)) = -15,0 \text{ кДж.}$$

В органической химии часто вместо энтальпий образования веществ применяются легко определяемые экспериментально энтальпии сгорания. Энтальпийная диаграмма на рис. 8.2 показывает использование последних для расчета энтальпии реакции изомеризации бутена-2. Видно, что энтальпия реакции равна разности энтальпий сгорания исходных веществ и энтальпий сгорания продуктов реакции:

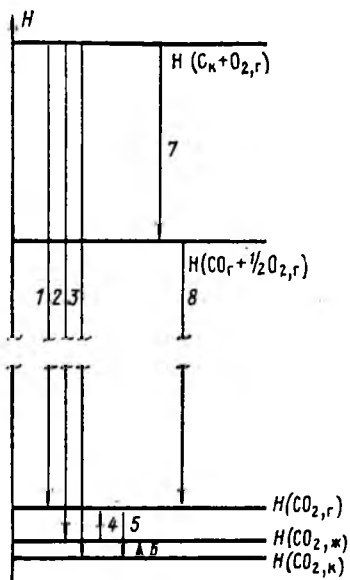
$$\Delta H_p = \sum_i \Delta H_{\text{сгор}}(i) - \sum_j \Delta H_{\text{сгор}}(j).$$

Индексы i и j относятся к исходным веществам и продуктам реакции соответственно.

Энтальпии образования соединений показывают закономерную связь с положением элементов в периодической системе, так что, пользуясь теми же приемами, что и Д. И. Менделеев, можно с достаточной долей вероятности предсказывать энтальпии образования еще не изученных соединений. При этом, как видно из табл. 8.1 и 8.2, более ясная связь получается при расчете на моль не самого соединения, а на моль общего для данного ряда элемента.

ЭНТАЛЬПИЯ СВЯЗИ

Энтальпии образования веществ могут быть как отрицательными (чаще), так и положительными (см. табл. 8.1 и 8.2). В то же время образование любых молекул из атомов должно сопровождаться выделением энергии. Электроны потому и переходят с атомных орбиталей на молекулярные, что последние энергетически выгоднее, лежат на диаграмме энергий ниже (см. гл. 6). На рис. 8.3 приведен пример вещества с положительной энтальпией образования NO. Энтальпию реакции образования вещества из атомов можно назвать энтальпией химической связи в этом ве-



8.1. Энтальпии переходов в системе C—



$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_{2,\text{г}}) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_{2,\text{ж}}) = -410,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_{2,\text{к}}) = -418,7 \text{ кДж/моль};$$

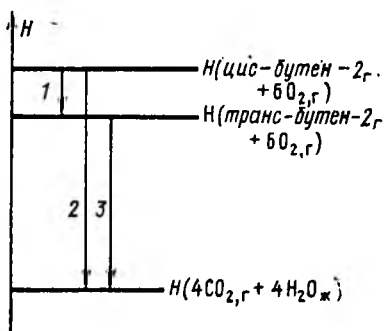
$$\Delta H_4 = \Delta H_{\text{исп}}^0(\text{CO}_{2,\text{ж}}) = 16,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_5 = \Delta H_{\text{субл}}^0(\text{CO}_{2,\text{г}}) = -25,2 \text{ кДж/моль};$$

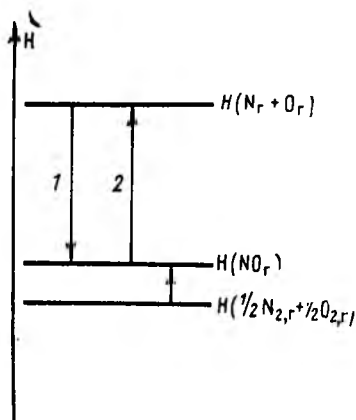
$$\Delta H_6 = \Delta H_{\text{пл}}^0(\text{CO}_{2,\text{к}}) = 8,4 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_7 =$$

$$= \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_{\text{г}}) = -110,5 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_8 =$$

$$= \Delta H_{\text{реакции}}^0(2) = -283,0 \text{ кДж/моль}$$



8.2. К расчету энтальпии изомеризации бутена-2 из теплот (энтальпий) сгорания. $\Delta H_{\text{изом}} = \Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = -2710,4 - (-2706,2) = -4,2 \text{ кДж/моль}$



8.3. Расчет энтальпии связи в молекуле NO

ществе; энтальпия обратной реакции — энтальпия диссоциации связи, или атомизации. На рис. 8.3 переход 1 — энтальпия связи ($\Delta H^{\circ}_{\text{связь}} = -631,8$ кДж/моль), переход 2 — энтальпия диссоциации, переход 3 — энтальпия образования NO ($\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{NO}) = +90,4$ кДж/моль).

Таблица 8.1

Энтальпии образования газообразных галогеноводородов

Галогеноводород	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H^{\circ}_{\text{обр, 298}}$, кДж/моль	-270,7	-91,8	-34,1	+26,6

Таблица 8.2

Энтальпии образования твердых оксидов элементов 2-го периода

Оксид		Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	F_2O
$\Delta H^{\circ}_{\text{обр, 298}}$	кДж/моль	-595,8	-598	-1254	-418,7	-42,7	0*
	кДж/моль O	-595,8	-598	-418	-209,4	-8,6	0*

* $\Delta H^{\circ}_{\text{обр, 298}}(\text{F}_2\text{O}_g) = +23$ кДж/моль.

Очевидно, что энтальпия реакции есть разность энтальпий связей в веществах — продуктах реакции и исходных веществах.

В заключение параграфа подчеркнем, что при термохимических расчетах (см. рис. 8.1—8.3) мы нигде не пользовались абсолютными значениями энтальпий веществ, а только их разностями. Именно поэтому вопрос выбора нуля отсчета не имеет физического смысла и определяется соображениями удобства его использования³.

§ 4. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

С помощью первого закона термодинамики устанавливаются такие характеристики вещества, функции состояния, как внутренняя энергия U и энтальпия H . Характер их изменения в химических процессах, т. е. энергетика химических реакций, имеет, очевидно, важнейшее значение для их характеристики и практических приложений.

Второй закон термодинамики определяет движущую силу самопроизвольно совершающихся в природе процессов, в том числе химических реакций, путем рассмотрения еще одной функции

³ Аналогичный случай имеет место при определении электродных потенциалов (см. гл. 15).

состояния — *энтропии* *S*. Прежде чем выяснять ее смысл, попробуем качественно обсудить некоторые факторы, определяющие направление самопроизвольных процессов, т. е. таких, которые происходят сами, без внешнего воздействия.

В середине прошлого века Бертло и Томсен постулировали, что самопроизвольно происходят только процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии системы, т. е. экзотермические. Это оказывается правильным для подавляющего большинства явлений при температурах, близких к комнатным. Однако существование, например, эндотермических процессов взаимного растворения веществ отвергает этот принцип в качестве универсального критерия направленности процесса. Более того, любая обратимая химическая реакция показывает его неправомерность, так как, самопроизвольно проходящая в одном направлении экзотермически, она непременно будет эндотермической в другом.

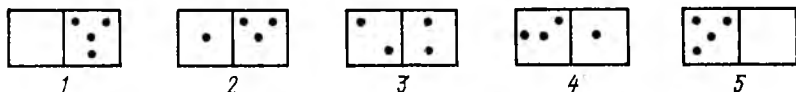
Кроме того, в природе имеют место самопроизвольно происходящие события, которые не сопровождаются выигрышем в энергии. Движущей силой их служит *выравнивание* некоторых (называемых интенсивными) параметров системы, первоначально неодинаковых в разных ее частях, таких как, например, температура (переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому), концентраций (смешение газов, растворение, диффузия), зарядов (электрический ток) и т. д. При этом может совершаться работа. Обратные переходы не противоречат первому закону термодинамики (закону сохранения энергии), однако самопроизвольно никогда, как об этом свидетельствует опыт всей человеческой практики, не происходят, а требуют для своего осуществления затраты работы. Примером тому может служить *работа* холодильника или так называемого теплового насоса, переносящего теплоту от менее нагретого, охлаждаемого тела к внешней среде, находящейся при более высокой температуре.

Второй закон, как и первый, может формулироваться по-разному, но все формулировки эквивалентны и все утверждают невозможность осуществления самопроизвольного процесса, ведущего к возрастанию разности величин интенсивных параметров системы. Так, по Клаузиусу, «единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому» (не может увеличиваться самопроизвольно разность температур обменивающихся теплотой тел или систем). По Томсону: «Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы».

§ 5. ЭНТРОПИЯ

Что же происходит в изолированной системе при выравнивании внутри нее интенсивных параметров состояния? Рассмотрим явление на важном для химии примере выравнивания концентраций.

Пусть имеется система, состоящая из разделенного пополам перегородкой сосуда и содержащая четыре в принципе одинаковые, но различные мысленно (скажем, имеющие номера от 1 до 4) молекулы. Рис. 8.4 показывает возможные варианты их рас-



8.4. Способы распределения четырех молекул по двум половинам сосуда

пределения по двум половинам сосуда. Назовем эти варианты состояниями системы. Очевидно, что состояние 1 может быть реализовано единственным способом, $W_1=1$ (W — число способов, которым может быть реализовано данное состояние системы). Для состояния 2 возможно 4 варианта распределения молекул: № 1 и № 2—4; № 2 и № 1, 3, 4; № 3 и № 1, 2, 4; наконец, № 4 и № 1—3; $W_2=4$. Состояние 3, как легко убедиться, осуществляется шестью способами, $W_3=6$. Далее, $W_4=W_2=4$ и $W_5=W_1=1$. Таким образом, всего существует $W_1+W_2+W_3+W_4+W_5=16$ способов размещения четырех молекул по двум половинам сосуда. Какое же состояние системы более вероятно? При случайном распределении молекул состояние 1, осуществляемое единственным способом, имеет вероятность⁴ возникнуть, равную $1/16$. Для состояния 2 $P=4/16$, 3 — $6/16$, 4 — $4/16$ и 5 — $1/16$. Видно, что вероятность равномерного распределения (выравнивания концентраций), отвечающего состоянию 3, максимальна. При случайных изменениях внутри системы с наибольшей вероятностью возникает именно такое состояние; в этом отношении оно наиболее устойчиво, система переходит в него самопроизвольно. Для него максимально значение W , которое поэтому называется *термодинамической вероятностью*⁵. На рис. 8.5 показаны графики математической и термодинамической вероятности разных состояний такой же системы, но с 12 молекулами; видна максимальная вероятность состояния с наиболее равномерным распределением.

Как можно увидеть уже из двух приведенных примеров, с увеличением числа составных частей (молекул) системы вероятность отклонения от равномерного распределения быстро уменьшается и становится исчезающе малой для макроскопических систем⁶.

⁴ Математическая вероятность P — отношение числа благоприятных событий к общему числу возможных.

⁵ В отличие от математической вероятности, для которой $0 < P < 1$, термодинамическая вероятность — число способов осуществления данного состояния системы $1 < W < \infty$.

⁶ Математическая вероятность того, что в 1 мм^3 газа плотность будет отличаться от средней в 1 см^3 этого газа на $0,01\%$, равна 10^{-60} ; однако в объеме $0,2 \text{ мкм}^3$ отклонение плотности на 1% от средней происходит каждые 10^{-9} с.

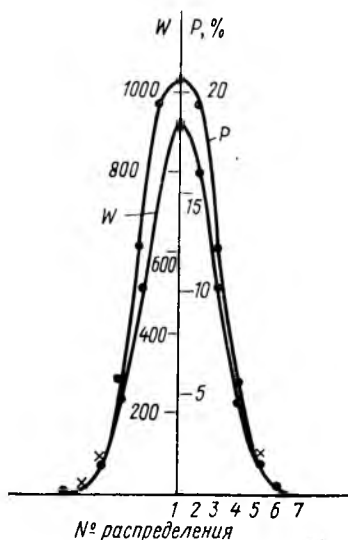
Энтропия и есть функция состояния системы, определяющая ее термодинамическую вероятность и в этом смысле устойчивость данного состояния; их связь дается уравнением Больцмана

$$S = k \ln W. \quad (8.2)$$

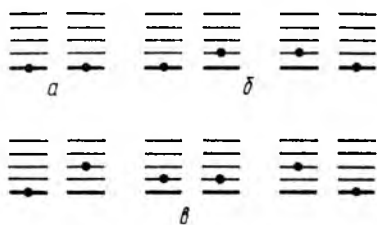
Здесь $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — константа Больцмана; ее размерностью определяется размерность энтропии.

В изолированной системе самопроизвольно могут происходить только процессы, в которых реализуется ее более вероятное состояние, т. е. сопровождающиеся увеличением термодинамической вероятности W и, следовательно, энтропии S :

$$\Delta S > 0.$$



8.5. Термодинамическая (W) и математическая (P , %) вероятности распределения 12 молекул по двум половинам сосуда. № 1 — 6—6, № 2 — 5—7, № 3 — 4—8, № 4 — 3—9, № 5 — 2—10, № 6 — 1—11, № 7 — 0—12



8.6. Энергетическое состояние системы из двух молекул при 0 К (а), при общем запасе энергии 1 квант (б) и 2 кванта (в)

Это тоже формулировка второго закона термодинамики.

Можно сказать, что в таких необратимых процессах, сопровождающихся увеличением S , энтропия производится (возникает), это, например, происходит при выравнивании концентраций.

Энтропия системы может изменяться и при обмене ее с окружающей средой теплотой. Речь в таком случае идет, конечно, не об изолированной, а лишь о закрытой системе. Рассмотрим модельную систему⁷, состоящую из двух одинаковых молекул, каж-

т. е. очень часто (Я. И. Герасимов). Здесь проявляется статистический характер закона термодинамики, который поэтому неприменим к малым (по числу составных частей) системам.

⁷ См.: Полтораки О. М., Ковба Л. М. Физико-химические основы неорганической химии. М., 1984.

дая из которых может находиться в различных энергетических состояниях, или, что то же, занимать различные энергетические уровни (рис. 8.6). Точка обозначает то или иное энергетическое состояние молекулы.

При $T=0$ К обе молекулы находятся на самом нижнем энергетическом уровне; это состояние, очевидно, единственное, $W=1$. Пусть система поглотила 1 квант энергии; тогда возможны состояния, показанные на схеме рис. 8.6, б. Их два, $W=2$. Если общий запас энергии составит 2 кванта, то число распределений становится равным 3, при трех квантах $W=4$ и т. д. С увеличением энергии системы возрастает W и, следовательно, S . Изменение энтропии в результате теплообмена называется потоком энтропии и определяется уравнением

$$\Delta S = Q/T,$$

где Q — теплота, которой система обменивается с внешней средой при температуре T .

Общее изменение энтропии системы определяется суммой производимой энтропии (в необратимом процессе) и потока энтропии (приобретаемой или выделяемой в результате теплообмена).. В обратимых процессах энтропия не производится и все ее изменение определяется величиной Q/T .

Поэтому, например, в адиабатическом обратимом процессе $\Delta S=0$, в необратимом $\Delta S>0$; в эндотермическом обратимом и необратимом $\Delta S>0$; в экзотермическом обратимом $\Delta S<0$, а в необратимом может быть $\Delta S \geq 0$ в зависимости от того, что преобладает: производство энтропии (тогда $\Delta S>0$) или ее поток во внешнюю среду (тогда $\Delta S<0$); чаще имеет место последнее. Большинство протекающих в природе процессов является необратимыми и сопровождается производством энтропии.

Число способов (структурных и энергетических), которыми можно осуществить какое-либо макросостояние вещества, огромно⁸. В табл. 8.3 приведено несколько примеров.

Из таблицы видно, что с уменьшением упорядоченности системы (например, при плавлении и тем более испарении) энтропия возрастает. Это понятно, так как неупорядоченное состояние можно осуществить большим числом способов.

Если же взять идеально упорядоченный кристалл (расположение атомов в нем, таким образом, единственное) при 0 К (все атомы, следовательно, находятся в самом низком энергетическом состоянии, которое, естественно, тоже единственное), то для него $W=1$ и $S=0$. Этот вывод, сделанный Нернстом, называется третьим законом термодинамики (одна из формулировок). Он дает естественную нулевую точку отсчета для значения энтропии (отсутствующую для ранее рассмотренных функций состояния U и

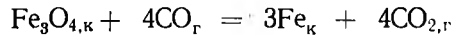
⁸ Возможно, огромность чисел, приведенных в таблице, поможет осознать сравнение их с числом *всех* частиц (атомов, электронов, нейтрино и др.) в нашей Вселенной, оцениваемым числом 10^{24} .

Энтропия некоторых веществ в различных агрегатных состояниях

Вещество	Термодинамическая вероятность, W			Энтропия S_{298}^0 , Дж/К·моль		
	к	ж	г	к	ж	г
Алмаз	$10^1 \cdot 10^{23}$		$10^{50} \cdot 10^{23}$	2,44		158,0
Графит	$10^2 \cdot 10^{23}$			5,69		
Алюминий	$10^9 \cdot 10^{23}$	$10^{12} \cdot 10^{23}$	$10^{52} \cdot 10^{23}$	28,3	37,8	164,4
Вода	$10^{14} \cdot 10^{23}$	$10^{21} \cdot 10^{23}$	$10^{59} \cdot 10^{23}$	43,9	66,9	188,7

H), т. е. позволяет экспериментально измерить или теоретически рассчитать абсолютные значения энтропии. Для стандартных состояний веществ они приведены в справочниках термодинамических величин.

Будучи функцией состояния, энтропия химической реакции (вернее, изменение энтропии в реакции) может быть рассчитана с использованием закона Гесса. Например, для реакции



$$S_{298}^0 \text{ Дж/К·моль } 151,5 \quad 4 \cdot 197,9 \quad 3 \cdot 27,2 \quad 4 \cdot 213,8$$

$$\Delta S^0 = (3 \cdot 27,2 + 4 \cdot 213,8) - (151,5 + 4 \cdot 197,9) = -6,3 \text{ Дж/К.}$$

§ 6. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Рассмотрим закрытую систему, которая может обмениваться теплотой с внешней средой при постоянных давлении и температуре, и в которой происходят только обратимые процессы. Требуется определить их направление.

Перепишем выражение (8.1) для первого закона термодинамики, разделив в нем работу A на полезную $A_{\text{пол}}$ и работу расширения $p\Delta V$ (см. § 1):

$$\Delta U = Q - A_{\text{пол}} - p\Delta V.$$

Сделаем подстановку $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ и получим

$$\Delta H = Q - A_{\text{пол}}.$$

Согласно второму закону изменение энтропии в такой системе (§ 4)

$$\Delta S = Q/T.$$

Исключив из двух последних уравнений Q , получим

$$A_{\text{пол}} = -(\Delta H - T\Delta S).$$

Это значит, что в системе может совершаться работа химического процесса ($A_{\text{пол}} > 0$), если стоящее в скобках выражение отрицательно. Его обозначают

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (8.3)$$

Так как H и S суть функции состояния, то и их комбинация G также функция состояния (поэтому может рассчитываться с использованием закона Гесса). Она называется *свободной энергией* (или *изобарно-изотермическим потенциалом*, или *энергией Гиббса*, или *свободной энтальпией*).

Уравнение (8.3) — одно из основных уравнений химической термодинамики, так как связывает возможность протекания химической реакции в системе с происходящими при этом изменениями H и S . Реакция возможна (возможно совершение полезной работы), как выше указывалось, что $\Delta G < 0$. При $\Delta G > 0$ реакция самопроизвольно не идет. При $\Delta G = 0$ имеет место равновесие.

Анализ уравнения (8.3) показывает, что знак изменения свободной энергии зависит от знаков и относительных величин изменения энтальпии и энтропии, а также от температуры. При низких температурах определяющей будет величина (знак) ΔH и самопроизвольно идут главным образом экзотермические реакции в соответствии с принципом Бертелло—Томсена (особенно, когда не происходит изменения агрегатного состояния вещества, сопровождающегося большим изменением энтропии). При высоких температурах решающую роль играет энтропийный член уравнения (8.3), возрастающий в реакциях *разложения*. Поэтому при достаточно больших температурах не могут существовать сложные системы (с определенных температур — молекулы, атомы и т. д.).

Рассмотрим два примера расчета свободной энергии реакции.

Рассчитаем, возможно ли самопроизвольное протекание реакции восстановления Fe_3O_4 оксидом углерода (II), приведенной в предыдущих параграфах, если все вещества взяты в стандартных состояниях при стандартной температуре. В § 2 вычислена энтальпия этой реакции: $\Delta H^0_{298} = -15$ кДж/моль Fe_3O_4 , а в § 4 — энтропия: $\Delta S^0_{298} = -6,3$ Дж/К·моль Fe_3O_4 . Следовательно, изменение свободной энергии

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -15000 - 298(-6,3) = -13100 \text{ Дж} < 0.$$

Результат показывает, что реакция возможна⁹.

Вычислить свободную энергию реакции можно и с использованием табличных данных по свободным энергиям образования веществ, определенным так же, как энтальпии образования в § 2.

⁹ Возможна, но не значит, что действительно может пойти в данных условиях. Очевидно, что при комнатной температуре восстановления происходить не будет. Отрицательное изменение свободной энергии есть необходимое, но не достаточное условие протекания реакции. Подробнее об этом — в следующих главах.

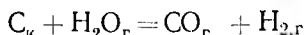
Тогда для описываемой реакции



$$\Delta G_{\text{обр}, 298}^{\circ}, \text{кДж/моль} \quad -1014 \quad 4(-137,2) \quad 0 \quad 4(-394)$$

$$\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} = 4(-394) - (-1014 + 4(-137,2)) = -13,2 \text{ кДж.}$$

Рассмотрим реакцию получения водяного газа:



$$\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ}, \text{кДж/моль} \quad 0 \quad 214,8 \quad 110,5 \quad 0 \quad \Delta H^{\circ} = 131,3 \text{ кДж}$$

$$S_{298}^{\circ}, \text{Дж/К}\cdot\text{моль} \quad 5,7 \quad 188,7 \quad 197,5 \quad 130,5 \quad \Delta S^{\circ} = 133,6 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^{\circ} = 131300 - 133,6 T.$$

При 298 К $\Delta G^{\circ} = 91,5 \text{ кДж} > 0$ реакция невозможна. Однако видно, что благодаря положительному изменению энтропии с повышением температуры ΔG° уменьшается и становится отрицательным при $T > \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ} = 985 \text{ К}$, т. е. может быть проведена при высоких температурах. Действительно, в промышленности водяной газ получают при температурах около 1000°С .

Строго говоря, приведенные в качестве примеров расчеты свободной энергии годятся только для стандартных условий. При изменении температуры термодинамические характеристики веществ, естественно, меняются. Так, в частности, растет энтропия

$$(S_{298}^{\circ}(\text{H}_{2,г}) = 129,7, \text{ а } S_{1000}^{\circ}(\text{H}_{2,г}) = 165,3 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль};$$

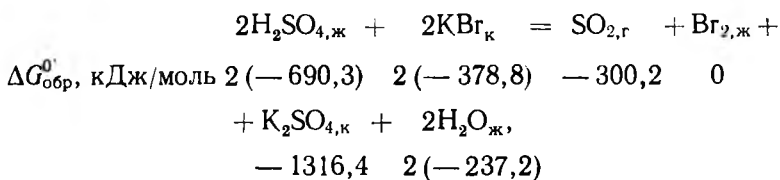
$$S_{298}^{\circ}(\text{C}_{\text{графит}}) = 5,7, \text{ а } S_{1000}^{\circ}(\text{C}_{\text{графит}}) = 34,7 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}).$$

Энтальпия веществ, очевидно, также растет с повышением температуры. Однако изменение термодинамических функций *реакций* (не веществ!), вычисляемое как разность меняющихся с изменением температуры в одном и том же направлении функций реагирующих веществ (H и S), часто незначительно и поэтому в приближенных оценках может не учитываться.

§ 7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Как показано в предыдущем параграфе, направление самопроизвольного процесса, в том числе химической реакции, зависит от знака изменения свободной энергии, который определяется величинами изменений энтальпии и энтропии и температурой.

Проделаем следующий опыт. Прильем концентрированную серную кислоту к твердому бромиду калия. Мы увидим появление бурой окраски свободного брома и выделение газа. Рассчитаем изменение свободной энергии для этой реакции:



$\Delta G^0_{\text{реакции}} = +47,2$ кДж. Получили $\Delta G^0 > 0$, а реакция идет. В чем же дело?

Мы вычислили *стандартное* изменение свободной энергии, т. е. величину, относящуюся к веществам, взятым в *стандартных состояниях*, в виде индивидуальных веществ (в соответствии с определением, данным в § 2). В реакцию же на самом деле вступали *растворы*. То же относится и к продуктам реакции.

Растворение вещества, т. е. переход его из стандартного состояния в состояние компонента раствора (растворенного вещества или растворителя), сопровождается энергетическими эффектами, следовательно, изменяются его термодинамические свойства-функции. Изменяются его энтропия, энтальпия, свободная энергия, что должно быть учтено в термодинамических расчетах реакций с участием растворов. Это делается с помощью выводимого в теоретической термодинамике соотношения

$$\Delta \bar{G} = RT \ln C - RT \ln C^0 = RT \ln C/C^0. \quad (8.4)$$

На самом деле уравнение (8.4) относится лишь к так называемой *парциальной свободной энергии* при переходе его из стандартного состояния с концентрацией C^0 в растворенное с концентрацией C .

На самом деле уравнение (8.4) относится лишь к так называемым *идеальным растворам*, для которых все свойства предполагаются зависящими только от концентрации, безотносительно к тому, что является вторым компонентом раствора¹⁰. Идеальным раствором называется раствор, для которого $\Delta H_{\text{обр}}(\text{раствор}) = 0$, так что все изменение свободной энергии связано с изменением лишь энтропии, которая в этом случае может только возрастать ($\Delta S_{\text{обр}}(\text{раствор}) > 0$). В реальных растворах энтальпия растворения в подавляющем большинстве случаев не равна нулю, следовательно, уравнение (8.4) нуждается в уточнении.

В 1907 г. Дж. Льюис нашел способ описания реальных систем с помощью функции, названной им «активностью», которую определил так:

«Если активность вещества в двух фазах одинакова, то это вещество не будет самопроизвольно переходить из одной фазы в другую.

¹⁰ Здесь можно указать на аналогию с понятием «идеальный газ», свойства которого не зависят от состава реальных молекул газа. Подробнее об идеальных растворах см. § 3 гл. 11. Пока же идеальными будем считать растворы, для которых выполняется соотношение (8.4).

Если активность вещества в одной фазе больше, чем в другой, то это вещество будет переходить из первой фазы во вторую, когда эти фазы будут приведены в соприкосновение.

Активность идеального газа равна его концентрации.

Активность растворенного вещества в идеальном растворе при постоянной температуре и постоянном давлении пропорциональна его концентрации»¹¹.

По Льюису, уравнение (8.4) должно быть переписано с заменой концентраций C на активности a :

$$\Delta \bar{G} = RT \ln a/a^0. \quad (8.5)$$

Активность вещества в стандартном состоянии (см. § 3 гл. 1) независимо от способа выбора последнего принимается равной 1. Следовательно, окончательно изменение свободной энергии вещества при переходе его из стандартного состояния (с активностью $a^0=1$) в состояние компонента раствора (с активностью a):

$$\Delta \bar{G} = RT \ln a. \quad (8.6)$$

Это второе уравнение наряду с (8.3), которое наиболее широко используется в химической термодинамике.

Активность связывается с концентрацией уравнением

$$a = fC,$$

в котором f — так называемый *коэффициент активности*, зависящий от концентрации. В идеальном растворе $f=1$ и $a=C$. Последние равенства можно также считать определением идеального раствора.

При выражении концентрации в мольных долях X концентрация вещества в стандартном состоянии, выбранном, как указано в § 3, т. е. в состоянии индивидуального вещества, очевидно, равна 1. Но в стандартном состоянии активность тоже равна 1. Можно считать, что при $X \rightarrow 1$ $a \rightarrow X$ и $f \rightarrow 1$; это значит, что, если рассматриваемое вещество служит *растворителем* в разбавленном растворе, когда X мало отличается от 1, для расчета изменения свободной энергии этого вещества при образовании раствора можно вместо уравнения (8.6) использовать (8.4) в форме

$$\Delta \bar{G} = RT \ln X, \quad (8.7)$$

учитывая, что в стандартном состоянии $X^0 = 1$.

В качестве примера в табл. 8.4 и на рис. 8.7 приведена активность воды в водных растворах поваренной соли и серной кислоты.

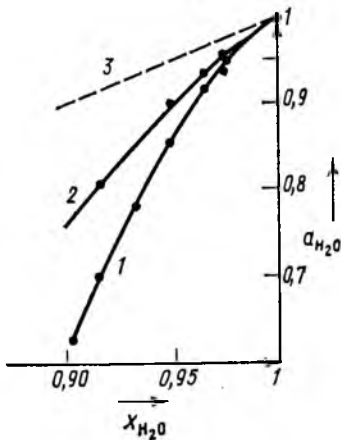
Анализируя данные таблицы и рисунка, можно сделать вывод, что при малых концентрациях (скажем, до 0,1—0,2 Мл) активность практически совпадает с концентрацией растворителя — воды, т. е. раствор в отношении воды ведет себя, как идеальный.

¹¹ Цит. по: История учения о химическом процессе. М., 1981. С. 89.

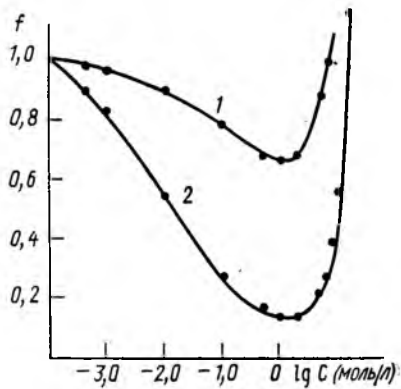
Активность воды в водных растворах хлорида натрия и серной кислоты

Концентрация раствора		Активность H_2O в растворе		Коэффициент активности H_2O в растворе	
моляльность, моль/1000 г H_2O	молярная доля воды	NaCl	H_2SO_4	NaCl	H_2SO_4
0	1	1	1	1	1
0,1	0,998	0,997	0,996	0,998	0,998
0,2	0,996	0,993	0,993	0,997	0,997
0,3	0,995	0,990	0,989	0,995	0,994
0,4	0,993	0,986	0,986	0,993	0,993
0,6	0,989	0,980	0,978	0,991	0,989
0,8	0,986	0,974		0,988	
1,0	0,982	0,967	0,962	0,985	0,980
1,5	0,974	0,950	0,939	0,975	0,964
2,0	0,965	0,932	0,913	0,966	0,946
3,0	0,949	0,893	0,852	0,941	0,898
4,0	0,933	0,852	0,780	0,913	0,836
5,0	0,917	0,807	0,703	0,880	0,767

С повышением концентрации разница между нею и активностью возрастает, причем при концентрациях до 0,5—0,6 Мл активность воды не зависит от природы растворенного вещества. При еще



8.7. Активность воды в водном растворе H_2SO_4 (1), NaCl (2) и в идеальном растворе $a = X$ (3)



8.8. Концентрационная зависимость коэффициентов активности NaCl (1) и H_2SO_4 (2) в водных растворах

больших концентрациях все сильнее сказывается специфика взаимодействия с водой разных веществ. Эта специфика проявляется во все большем отличии коэффициента активности от 1 и активности от концентрации. В растворе серной кислоты с $X_{H_2O} = 0,6$,

$f=0,01$, т. е. в этом растворе активность и концентрация различаются уже в 100 раз.

В отличие от растворителя, стандартным состоянием которого считают состояние индивидуального вещества ($X=1$), для *растворенного вещества* за стандартное принимают его состояние в гипотетическом идеальном растворе с моляльной концентрацией, равной 1 моль/1000 г растворителя. В таком растворе также $a=1$. В реальных же растворах активность и концентрация растворенного вещества отличаются, но сближаются при уменьшении концентрации (разбавлении) раствора; ведь очевидно, что при $C=0$ $a=0$.

Таблица 8.5

Активности хлорида натрия и серной кислоты
в водных растворах

C, моль/л кг H ₂ O	a		f	
	NaCl	H ₂ SO ₄	NaCl	H ₂ SO ₄
0,0005	0,0005	0,0004	0,974	0,885
0,001	0,0010	0,0008	0,964	0,830
0,01	0,0089	0,0054	0,891	0,544
0,1	0,078	0,027	0,778	0,265
0,5	0,34	0,08	0,681	0,156
1	0,66	0,13	0,657	0,132
2	1,3	0,2	0,668	0,128
5	4,4	1,1	0,874	0,208
6	5,9	1,5	0,986	0,257

При данном выборе стандартного состояния, как видно из примеров, приведенных в табл. 8.5, при $C \rightarrow 0$ $a \rightarrow C$ и $f \rightarrow 1$, т. е. при разбавлении свойства раствора приближаются к свойствам идеального, и для растворенного вещества вместо уравнения (8.6) можно использовать (8.4) в виде

$$\Delta \bar{G} = RT \ln C, \quad (8.8)$$

в котором при *малых* концентрациях, когда только оно и применимо, можно считать C молярной концентрацией вместо моляльной.

В химической термодинамике, как правило, используется моляльная концентрация растворов, так как, в отличие от молярной, она не связана с плотностью растворов, которая требует специального экспериментального определения и зависит к тому же от температуры. В химической практике, однако, чаще используют молярную концентрацию из-за удобства манипулирования объемами растворов. При малых концентрациях эти величины практически совпадают, как видно из нижеприведенной таблицы, и так как наша цель — использование термодинамических данных в обычной химической практике, то мы будем чаще пользоваться молярной концентрацией, обозначая ее C (моль/л).

Моляльность, моль/кг H ₂ O	0,1	0,3	0,7	1,0	1,5
Молярность, мол/л раствора	NaCl 0,100	0,299	0,679	0,98	1,46
	H ₂ SO ₄ 0,100	0,300	0,70	1,01	1,50

Рис. 8.8 вместе с данными табл. 8.5 показывает, что с увеличением концентрации коэффициент активности растворенного вещества довольно быстро изменяется, причем по-разному для разных веществ, при этом он может быть и меньше, и больше 1. Уравнение (8.8), как видно, применимо для очень и очень малых концентраций, значительно меньших, чем в уравнении (8.7), как это видно при сравнении табл. 8.4 и 8.5¹².

В случае газовых смесей (растворов) за стандартное состояние газообразного вещества при любой температуре принимается состояние гипотетического идеального газа с парциальным давлением¹³ $\bar{p}=1$ атм (101325 Па). В таком состоянии и его активность (для газов на самом деле применяется термин «летучесть») равна 1. Но состояние газа, как известно, приближается к идеальному при уменьшении давления. Таким образом, и в этом случае при $p \rightarrow 0$ $a \rightarrow \bar{p}$ и $f \rightarrow 1$, т. е. при малых давлениях вместо уравнения (8.6) получаем

$$\Delta \bar{G} = RT \ln \bar{p}, \quad (8.9)$$

которым можно пользоваться тогда, когда газ можно считать идеальным.

Таким образом, если реакция производится между веществами, не находящимися в стандартном состоянии, при расчете свободной энергии реакции следует учесть, что их активности отличаются от 1. Это осуществляется прибавлением к стандартной свободной энергии образования вещества члена $RT \ln a$, учитывающего затраты энергии на перевод вещества в данное состояние из стандартного.

Рассмотрим реакцию в самом общем виде. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то изменение свободной энергии называется стандартным и вычисляется, как указывалось выше в § 6, как разность стандартных свободных энергий образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta G = \Delta G^0 = \sum_j \Delta G_{\text{обр}}^0(j) - \sum_i \Delta G_{\text{обр}}^0(i).$$

Если взаимодействуют растворы, то свободная энергия реакции рассчитывается по уравнению

¹² В гл. 14 будет показано, как в некоторых случаях может быть коэффициент активности рассчитан.

¹³ Парциальным давлением (обычно обозначается \bar{p}) одного из компонентов идеальной газовой смеси называется давление, которое он имел бы, занимая один весь объем данной смеси. Так, в смеси, состоящей из равных количеств (молярных) двух идеальных газов при общем давлении 1 атм, их парциальные давления будут по 0,5 атм. Тем самым парциальное давление, отнесенное к общему давлению, равно объемной концентрации газа. Например, в воздухе, содержащем 78 об. % N₂, 21 об. % O₂, 0,9 об. % Ar, 0,03 об. % CO₂, парциальные давления этих газов, если общее давление 1 атм., равны соответственно 0,78, 0,21, 0,009, 0,0003 атм.

$$\Delta G = \sum_j (\Delta G_{\text{обр}}^0(j) + RT \ln a_j) - \sum_i (\Delta G_{\text{обр}}^0(i) + RT \ln a_i),$$

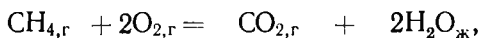
которое после элементарных преобразований приводит к

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (P_{a_j} / P_{a_i}). \quad (8.10)$$

Здесь индексы i и j относятся к исходным веществам и продуктам реакции соответственно. В произведениях под знаком логарифма отсутствуют вещества, находящиеся в стандартном состоянии, так как для них $a = 1$.

Рассмотрим два конкретных примера, причем для приближенного расчета (оценки) будем пользоваться не активностями, а парциальными давлениями газообразных веществ и молярными концентрациями растворенных.

Рассчитаем изменение свободной энергии в реакции сжигания метана, если он смешан с воздухом в стехиометрическом отношении, т. е. 1 : 10, при давлении 1 атм в пересчете на температуру 25° С:



$$\Delta G_{\text{обр}}^0, \text{ кДж/моль} \quad -50,79 \quad 0 \quad -394,38 \quad 2(-237,24)$$

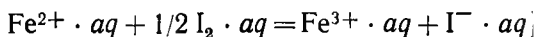
$$p, \text{ атм} \quad 1/11 \quad 2/11 \quad 1/9 \quad \sim 0$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\bar{p}_{\text{CO}_2}}{\bar{p}_{\text{CH}_4} \cdot \bar{p}_{\text{O}_2}^2} = -818,1 + 8,9 = -809,2 \text{ кДж.}$$

Отметим два момента. Во-первых, не учитывалась активность воды, находящейся в данных условиях в стандартном состоянии, так как она равна 1. Во-вторых, видим, что в данном случае расчет с учетом не стандартных состояний реагирующих веществ (второй член уравнения (8.9)) вносит сравнительно небольшое изменение в результат.

Однако часто отличие ΔG от ΔG^0 бывает существенным, причем иногда таким, что изменяется прогноз направления реакции в результате разных знаков этих величин.

Проделаем следующий опыт. К $2 \cdot 10^{-2}$ М раствору соли железа (II) прибавим такой же объем $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора йода. Чтобы определить, произошло ли окисление Fe^{2+} йодом, в эту смесь внесем роданид аммония NH_4SCN , который образует окрашенное соединение с Fe^{3+} , если концентрация последнего не менее 10^{-4} М. Появление розовой окраски свидетельствует, что реакция пошла, т. е. для нее $\Delta G < 0$.



$$\Delta G_{\text{обр}}^0, \text{ кДж/моль}^{14} \quad -84,9 \quad 1/2 \cdot 16,4 \quad -10,6 \quad -51,7$$

¹⁴ Обратим внимание, что $\Delta G_{\text{обр}}^0(\text{I}_2 \cdot aq) \neq 0$, так как в данном случае имеем дело не с I_2 — простым веществом, для которого по определению $\Delta G_{\text{обр}}^0 = 0$, а с водным раствором йода с активностью, равной 1.

Получаем стандартное изменение свободной энергии $\Delta G^0 = +14,4$ кДж, т. е. со стандартными растворами эта реакция не пошла бы. Сказалось отличие концентраций от стандартных. Рассчитаем концентрации ионов в растворе. Примем, что образовалось предельно малое обнаруживаемое количество $\text{Fe}^{3+} = 10^{-4}$ моль/л; очевидно, столько же образовалось I^- . В растворе первоначально было 10^{-2} моль/л Fe^{2+} , и можно считать, что столько же осталось (израсходовалось лишь 10^{-4} моль/л). Концентрация йода (I_2) в исходном растворе была 10^{-4} , стала $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Подставим полученные значения в уравнение (8.10):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot C_{\text{I}^-}}{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{I}_2}^{1/2}} =$$

$$= 14400 + 8,31 \cdot 298 \ln \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{10^{-2} \cdot (0,510^{-4})^{1/2}} = -4100 \text{ Дж};$$

отрицательное значение ΔG обеспечивает протекание реакции при выбранных концентрациях, несмотря на положительную величину ΔG^0 .

Таким образом, возможность протекания реакции в том или другом направлении зависит не только от стандартного изменения свободной энергии ΔG^0 , но и от соотношения активностей (концентраций) веществ в реакционной смеси; изменением последних можно управлять направлением процесса.

Эта возможность на практике, однако, может быть использована далеко не всегда. В принципе выражение под знаком логарифма в уравнении (8.10) — отношение произведений активностей (концентраций), реагирующих веществ — может меняться от 0 до ∞ (следовательно, логарифм — от $-\infty$ до $+\infty$), т. е. могут быть реализованы любые (и по знаку и по модулю) значения ΔG . Однако при большом отличии ΔG^0 от 0 ($|\Delta G^0| \geq (100-125)$ кДж) для того, чтобы второй член уравнения (8.10) превысил по модулю первый, т. е. оказал бы влияние на знак ΔG , могут потребоваться или столь большие значения концентраций, которые неосуществимы в реальных растворах, или столь малые, которые неопределимы современными аналитическими методами или даже вообще не имеют физического смысла (например, в растворе с $C = 10^{-24}$ моль/л в 1 л «содержится» меньше одной молекулы).

Реакции, направление течения которых может меняться при изменении концентраций (на практике реакции с $|\Delta G^0| < (100-125)$ кДж), называются двусторонними, или обратимыми. Им посвящена следующая глава.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

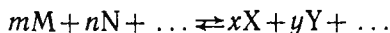
§ 1. УСТАНОВЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ

Рис. 9.1 показывает схему возможного изменения свободной энергии в некоей системе при изменении (например, увеличении) какого-либо из ее параметров X (например, концентрации одного из веществ). В точках 1 изменение свободной энергии отрицательно ($\Delta G < 0$), и процесс происходит самопроизвольно слева направо (переводит систему в состояние с большим рассматриваемым параметром и меньшей свободной энергией). В точках 2 при возрастании X свободная энергия увеличивается ($\Delta G > 0$), т. е. самопроизвольно процесс идти не может, требуется затрата энергии извне.

В точках 3—5 свободная энергия не меняется ($\Delta G = 0$). Эти состояния системы называют *равновесными*. Отличием точек 3 от 4 и 5 является то, что любое изменение параметра X сопровождается в них уменьшением G : при любом воздействии на систему начинается самопроизвольный процесс изменения параметра, сопровождающийся уменьшением свободной энергии. Следовательно, в точках максимумов система не может существовать конечное время. Такое состояние называется *неустойчивым равновесием*.

В точках минимумов 4 и 5 изменения X приводят к увеличению G , и система стремится возвратиться в исходное положение. Отличие точки 5 в том, что в ней система имеет наименьшую свободную энергию из всех рассматриваемых состояний, здесь она находится в *стабильном равновесии*. В остальных точках минимумов, которые не являются абсолютными, система находится в *метастабильных* состояниях. В таких состояниях система может находиться сколь угодно долго, так как для перехода ее в стабильное состояние должен быть преодолен некоторый энергетический барьер — энергия активации.

Рассмотрим изменение свободной энергии некоторой закрытой реакционной системы, т. е. системы, которая может обмениваться с внешней средой энергией, но не веществом. Пусть в этой системе может протекать реакция



Запишем для нее изменение свободной энергии в соответствии с уравнением (8.10)

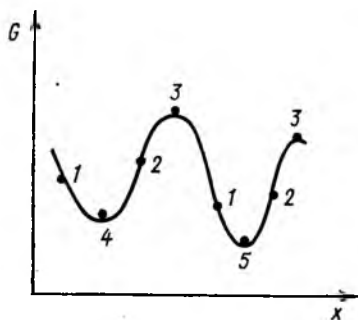
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y \cdot \dots}{a_M^m \cdot a_N^n \cdot \dots} \quad (9.1)$$

Обозначим выражение под знаком логарифма знаком произведения:

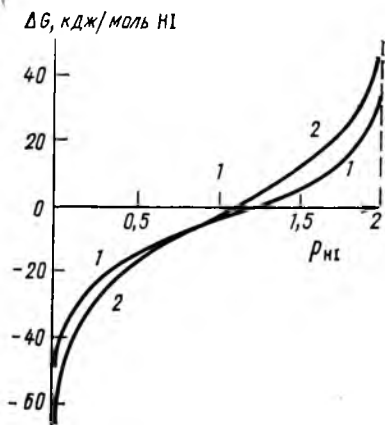
$$\frac{a_X^x \cdot a_Y^y \dots}{a_M^m \cdot a_N^n \dots} = a_X^x \cdot a_Y^y \dots \cdot a_M^{-m} \cdot a_N^{-n} \dots = \prod_i a_i, \quad (9.2)$$

где a_i — активность i -го компонента — вещества системы.

Пусть в начальный момент времени продукты реакции отсутствовали. Тогда их активности были нулевыми, $\Pi a_i = 0$ и движущая сила процесса — изменение свободной энергии бесконечна: $\Delta G = -\infty$. По мере протекания реакции активности продуктов



9.1. Изменение свободной энергии системы G при увеличении ее параметра X



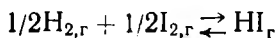
9.2. Изменение величины свободной энергии реакции $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{I}_2 = \text{HI}$ при 553 К (1) и 793 К (2). Суммарное давление 2 атм и $p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2}$

возрастают, а исходных уменьшаются. Это приводит к увеличению их отношения (величины Πa_i), и неминуемо наступает момент, когда

$$-\Delta G^0 = RT \ln \Pi a_i, \text{ т. е. } \Delta G = 0. \quad (9.3)$$

Дальнейшее течение реакции слева направо привело бы к возрастанию G ($\Delta G > 0$), что невозможно, как это указывалось в предыдущей главе. Таким образом, по достижении соотношения (9.3) изменение концентраций прекращается, наступает состояние *термодинамического равновесия*, в котором свободная энергия системы минимальна, а ее изменение равно нулю.

На рис. 9.2 в качестве примера показано изменение свободной энергии реакции



в зависимости от состава реакционной смеси. Числовые значения относятся к суммарному давлению 2 атм и равенству парциальных давлений йода и водорода ($p_{I_2} = p_{H_2}$). Положение равновесия определяется соотношением

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{HI}}{p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{I_2}^{1/2}} = 0. \quad (9.4)$$

Водород будет соединяться с йодом при выполнении условия

$$\ln \Pi p_i < -\Delta G^0/RT,$$

которое обеспечивает отрицательное значение ΔG .

При температуре 553 К $\Delta G^0 = -10200$ Дж; реакция пойдет слева направо, если

$$\ln \Pi p_i < -10200/8,31 \cdot 553 = 2,22.$$

Если же значение логарифма произведения парциальных давлений будет больше, чем 2,22, отрицательным окажется изменение свободной энергии обратной реакции, будет происходить разложение йодоводорода. При выполнении равенства $\Delta G = 0$ система находится в равновесном состоянии. Независимо от исходных концентраций (парциальных давлений) веществ, оно, очевидно, устанавливается всегда для одного и того же отношения, определяемого уравнением (9.3) и для данной конкретной реакции (9.4).

Это отношение активностей (парциальных давлений, концентраций) реагирующих веществ в равновесной реакционной смеси в степенях их стехиометрических коэффициентов является, таким образом, константой, определяющей состояние равновесия, и называется константой равновесия (обозначается K). Для обобщенной реакции, приведенной в начале параграфа, константа равновесия

$$K = \frac{a_X^x \cdot a_Y^y \dots}{a_M^m \cdot a_N^n \dots},$$

где активности веществ даны для равновесного состояния. Для вышеприведенной реакции синтеза йодоводорода

$$K_{553} = \frac{p_{HI}}{p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{I_2}^{1/2}} = e^{-\Delta G^0/RT} = 9,21.$$

Здесь также фигурируют парциальные давления компонентов в равновесной смеси.

Константа равновесия определяется величиной стандартной свободной энергии реакции, как это следует из уравнения (9.3):

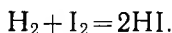
$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (9.5)$$

Тем самым состав равновесной реакционной смеси оказывается функцией термодинамических свойств веществ. Зная последние,

мы можем предсказать направление процесса в заданной смеси веществ любого состава.

Например, вычислим, в каком направлении должна пойти реакция в смеси газообразных I_2 , H_2 и HI с парциальными давлениями компонентов $1/3$ атм при $280^\circ C$.

Запишем уравнение реакции



В справочнике находим $\Delta G_{обр, 553}^0 (HI_r) = -10200$ Дж/моль. Вычисляем изменение свободной энергии

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} \cdot p_{I_2}} = 2(-10200) + \\ &+ 8,31 \cdot 553 \ln \frac{(1/3)^2}{1/3 \cdot 1/3} = -20400 < 0. \end{aligned}$$

Следовательно, реакция в данной смеси должна пойти слева направо и равновесие установится при соотношении парциальных давлений; равном константе равновесия:

$$\ln K = -\Delta G^0/RT = 20400/8,31 \cdot 553; \quad K = 84,7.$$

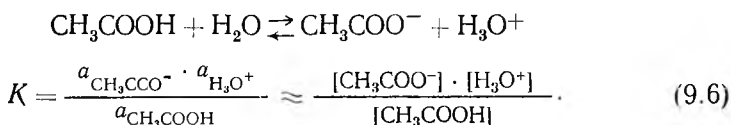
Отметим, что численное значение константы равновесия (как это уже указывалось при расчете термодинамических параметров реакций в предыдущей главе), очевидно, зависит от формы записи уравнения реакции. В этом параграфе приведены две разные записи уравнения реакции синтеза HI и соответственно две отличающиеся численно, но эквивалентные константы равновесия (9,21 и 84,7 соответственно).

§ 2. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Константы равновесия как характеристики реакционных систем широко используются в химической практике. Напомним, что речь идет только о закрытых системах. В открытых системах, которые непрерывно теряют хотя бы один из продуктов реакции (например, в виде газа), равновесия быть не может.

Рассмотрим несколько примеров конкретных равновесий.

Слабые электролиты (см. гл. 14) характеризуются константами диссоциации. Например, для диссоциации слабой уксусной кислоты



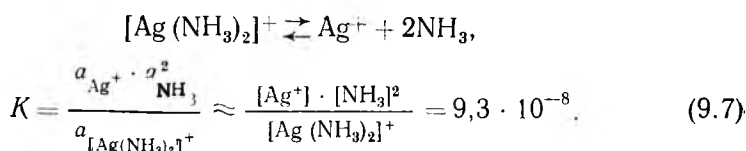
Здесь квадратные скобки, включающие символ вещества или иона, обозначают его молярную концентрацию в равновесной

смеси в отличие от обычного обозначения молярной концентрации C . В выражении (9.6) отсутствует активность (концентрация) участвующей в реакции воды. Это общий случай в отношении вещества-растворителя. Обычно равновесия изучают в *разбавленных* растворах; в таких растворах концентрация растворителя (и его активность) — константа (см. табл. 8.4), величину которой включают в константу равновесия.

Отметим еще, что замена активностей концентрациями в растворах электролитов допустима лишь в очень разбавленных растворах (см. § 6 гл. 8, а также гл. 14). В приведенном примере уксусной кислоты константа диссоциации (термодинамическая, выраженная через активности) равна $1,75 \cdot 10^{-5}$; при замене активностей концентрациями даже в столь разбавленных растворах, как $1 \cdot 10^{-3}$ и даже $3 \cdot 10^{-5}$ М, она уже равна $1,80 \cdot 10^{-5}$ и $1,77 \cdot 10^{-5}$ соответственно, т. е. заметно отличается.

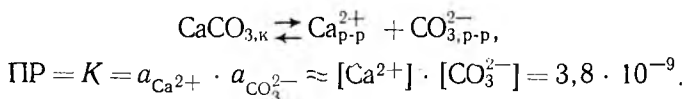
Очевидно, чем больше константа диссоциации электролита, тем больше концентрация ионов в растворе и меньше концентрация недиссоциированных молекул, тем сильнее электролит.

Устойчивость комплексных ионов (см. гл. 16) характеризуется соответствующими *константами нестойкости*. Например, для аммиачного комплекса серебра (I):



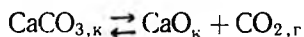
Чем меньше константа нестойкости, тем более устойчиво соответствующее комплексное соединение.

Равновесие осадок — раствор электролита, определяющее растворимость вещества, характеризуется константой равновесия, которая называется *произведением растворимости* (обозначается ПР) (см. гл. 16). Например,



Чем меньше ПР, тем, очевидно, менее растворим данный электролит. Из изученных веществ-электролитов наименьшей растворимостью, по-видимому, обладает селенид ртути HgSe , для которого $\text{ПР} = 10^{-59}$. Вычисленная отсюда концентрация насыщенного раствора $\sqrt{\text{ПР}} = 3 \cdot 10^{-30}$ моль/л уже не имеет физического смысла (2 молекулы в 1000 м³!), так что здесь с полным правом можно говорить о полном отсутствии растворимости.

В приведенном выражении для константы равновесия осадок — раствор отсутствует активность твердого вещества CaCO_3 , которая, очевидно, равна 1. Точно так же, например, равновесие



определяется только парциальным давлением газообразного вещества

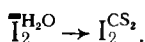
$$K = a_{\text{CO}_2} \approx p_{\text{CO}_2},$$

а активности твердых веществ (CaCO_3 и CaO) равны 1 и не входят в выражение для константы равновесия.

Последние два равновесия — примеры равновесий в *гетерогенных* системах, когда активности некоторых участников реакции не изменяются во времени и происходит просто их расходование. В этом случае реакция может закончиться и до достижения равновесия, если одного из таких веществ не хватит и оно прореагирует полностью. (Например, если поместить 1 г CaCO_3 в сосуд объемом 1 л, то при 800°C , когда константа равновесия $K = p_{\text{CO}_2} = 0,219$ атм, равновесие установится — при этом разложится около 25% CaCO_3 ; но уже при 897°C , когда $K = 1,0$ атм, равновесие не будет достигнуто, так как даже полное разложение карбоната обеспечит лишь $p_{\text{CO}_2} = 0,96$ атм.)

Иной случай установления равновесия в гетерогенной системе имеет место, если активность какого-либо вещества в процессе химической реакции меняется в нескольких фазах¹, образующих данную систему.

В качестве примера рассмотрим систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, т. е. двух жидких фаз: вода—сероуглерод. Прибавим в водный слой некоторое количество третьего вещества — йода. Растворившись в воде, йод затем начнет переходить в сероуглеродный слой. Запишем изменение свободной энергии для этого процесса:



$$\Delta G = RT \ln a_{\text{I}_2}^{\text{CS}_2} - RT \ln a_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = RT \ln (a_{\text{I}_2}^{\text{CS}_2} / a_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}}).$$

Процесс закончится, и установится равновесие, когда станет $a_{\text{I}_2}^{\text{CS}_2} = a_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$, так как при этом будет обеспечено $\Delta G = 0$.

Таким образом, можно сформулировать условие, определяющее равновесие фаз: необходимо равенство активностей компонентов во всех фазах (при одинаково выбранных стандартных состояниях этих компонентов).

Равенство активностей не означает равенства концентраций. Взаимодействие растворенного вещества с разными растворителя-

¹ Фазой называется совокупность химически и структурно одинаковых частей системы, отделенных от других частей поверхностями раздела. При переходе границы фаз свойства вещества изменяются скачком. Так, фазами гетерогенной смеси воды со льдом служат соответственно жидкая вода и твердый лед; в выше рассмотренной системе $\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO}_{\text{т}} + \text{CO}_2, \text{г}$ — три фазы: твердый CaCO_3 , твердый CaO и газообразный CO_2 .

ми разное, что обуславливает различие коэффициентов активности данного вещества в разных фазах. Поэтому при равновесии

$$a_1 = a_2, \quad f_1 C_1 = f_2 C_2$$

и так как $f_1 \neq f_2$, то $C_1 \neq C_2$.

Таблица 9.1

Равновесное распределение йода в системах вода—органическая жидкость при 25°С

Равновесная концентрация йода, моль/л				Коэффициент распределения в системе вода—		
в воде	в CS ₂	в СНBr ₃	в СНCl ₃	CS ₂	СНBr ₃	СНCl ₃
5·10 ⁻⁵	0,0293	0,02145		586	429	
10·10 ⁻⁵		0,0461			461	
25·10 ⁻⁵	0,1630	0,1320	0,0338	652	528	135

В таблице 9.1 приведены концентрации йода в некоторых растворителях, находящихся в равновесии с водным раствором йода. Последние три колонки — так называемый *коэффициент распределения* — содержат отношение равновесных концентраций йода в органическом слое, находящемся в контакте с водным раствором йода. Величина коэффициента распределения характеризует *экстракционную* способность одной жидкости по отношению к другой. Видим, что в приведенном примере наилучшим экстрагентом для извлечения йода из водного раствора может служить сероуглерод.

Отметим концентрационную зависимость коэффициента распределения (что обусловлено концентрационной зависимостью величины коэффициента активности). Эта зависимость показывает, что экстракция более эффективна с более концентрированными растворами.

§ 3. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ДАВЛЕНИЯ

При введении в равновесную реакцию смесь одного из веществ отношение активностей в выражении для свободной энергии реакции (9.1) изменится и нарушится соблюдавшееся при равновесии равенство (9.3), изменение свободной энергии перестанет быть нулевым. Так, при прибавлении одного из исходных веществ увеличивается его активность, что приводит к уменьшению Pa_i (9.2); это ведет к уменьшению ΔG , которое становится отрицательным, и реакция пойдет слева направо, пока снова не станет

$$Pa_i = K \text{ и } \Delta G = 0. \quad (9.8)$$

Прибавление исходного вещества сместило, таким образом, равновесие вправо, в сторону образования большего количества продукта реакции. Здесь под смещением равновесия мы понимаем изменение относительных количеств веществ в реакционной смеси при неизменности константы равновесия.

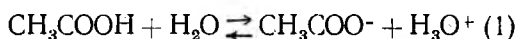
При введении в реакционную смесь одного из продуктов реакции произведение Πa_i возрастет, ΔG увеличится, его значение станет положительным и реакция пойдет справа налево, пока не восстановятся снова равенства (9.8).

Рассмотрим некоторые примеры, приведенные в предыдущем параграфе.

При разбавлении раствора, в котором происходит диссоциация (электролита, комплексного соединения и т. п.), числитель выражений типа (9.6), (9.7) уменьшается всегда больше, чем знаменатель (например, при разбавлении в 2 раза в (9.6) числитель уменьшится в 4, а в (9.7), в 8 раз, в то время как знаменатель в обоих случаях лишь в 2 раза); это значит, что в момент разбавления становится $\Delta G < 0$ и с неизбежностью для восстановления величины $\Pi a_i = K$ происходит дополнительная диссоциация. Таким образом, при уменьшении концентрации степень диссоциации электролита всегда возрастает.

Прибавим к раствору электролита второй электролит, содержащий одноименный ион с первым. Например, к раствору уксусной кислоты раствор ее соли — ацетата натрия. Очевидно, увеличение активности ацетат-ионов — одного из продуктов реакции диссоциации кислоты — сместит равновесие диссоциации влево, степень диссоциации понизится. Проведем расчет. К 0,01 М раствору CH_3COOH прибавим CH_3COONa в таком количестве, чтобы его концентрация в растворе стала 0,01 моль/л. Обозначим концентрацию кислоты в растворе C_k , соли C_c , степень диссоциации кислоты α , при этом полагаем, что соль диссоциирована полностью. Для получения оценочных результатов вместо активностей будем пользоваться концентрациями.

Вычислим степень диссоциации кислоты в отсутствие соли:



$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha C_k \cdot \alpha C_k}{(1 - \alpha) C_k} = K = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

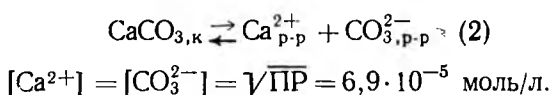
Отсюда $\alpha = 0,04$.

В присутствии соли, когда диссоциация кислоты подавлена, можем считать, что $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_c$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_k$:

$$\frac{C_c \cdot \alpha C_k}{C_k} = K = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Отсюда $\alpha = 0,002$. Видим, что прибавление соли понизило степень диссоциации кислоты в 20 раз.

При прибавлении к насыщенному раствору электролита одноименного иона уменьшается его растворимость. Например, в насыщенном растворе CaCO_3 , для которого $\text{ПР} = 4,8 \cdot 10^{-9}$,

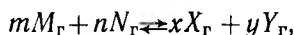


Прибавим к этому раствору карбонат натрия в таком количестве, чтобы его концентрация стала 1 моль/л, т. е. увеличим концентрацию карбонат-ионов до 1 моль/л. Чтобы произведение концентраций не превысило ПР, неминуемо должна уменьшиться концентрация ионов кальция (некоторая их часть перейдет в осадок), и новое равновесие установится при $[\text{Ca}^{2+}] = \text{ПР}/[\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ М}$, т. е. при значительно меньшей концентрации, чем в отсутствие карбоната натрия.

Изменение концентраций в системах с газообразными веществами может быть осуществлено не только изменением количества одного из них, но и изменением объема, происходящим при изменении давления. Равновесие при этом, однако, смещается не всегда, так как повышение давления (соответственно уменьшение объема системы) изменяет одновременно концентрации всех реагентов.

Здесь может быть три случая: суммы стехиометрических коэффициентов при газообразных веществах в уравнении реакции 1) слева и справа равны, 2) слева больше, 3) слева меньше. При этом не учитываются вещества в конденсированном (жидком, твердом) состоянии, так как из-за малой сжимаемости они практически не изменяются при изменении давления.

Рассмотрим пример обобщенной реакции:

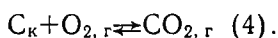
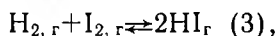


$$K = \frac{p_X^x \cdot p_Y^y}{p_M^m \cdot p_N^n}$$

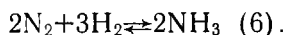
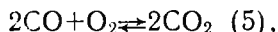
Выразим парциальные давления компонентов через общее давление p и их концентрации ($p_i = pC_i$, см. гл. 8):

$$K = \frac{p^x [X]^x \cdot p^y [Y]^y}{p^m [M]^m \cdot p^n [N]^n} = p^{(x+y)-(m+n)} \frac{[X]^x \cdot [Y]^y}{[M]^m \cdot [N]^n}$$

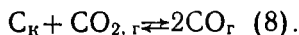
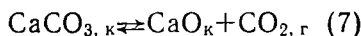
Первый случай: $(x+y) = (m+n)$. Это значит, что первый множитель, включающий величину давления p , равен 1, и произведение концентраций — константа, равная K , независимо от давления. Давление в этом случае не смещает равновесия. Примером таких реакций могут служить следующие:



Второй случай: $(x+y) < (m+n)$. Показатель степени при p отрицательный, с ростом давления этот множитель уменьшается. Для сохранения постоянства всего произведения (равенства его K) должно увеличиваться отношение концентраций, т. е. увеличиваться содержание продуктов в равновесной реакционной смеси, что обозначает смещение равновесия вправо. Таким образом, если слева количество молекул газообразных веществ больше, чем справа, в уравнении реакции, то повышение давления смещает равновесие вправо, в сторону меньшего объема, как это имеет место, например в реакциях:



Третий случай: $(x+y) > (m+n)$. Течение реакции слева направо сопровождается увеличением объема. Аналогично вышесказанному можно показать, что в этом случае повышение давления сместит равновесие влево, например в реакциях:



§ 4. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Повышение или понижение температуры системы, находящейся в равновесном состоянии, значит приобретение или соответственно потерю энергии системой, т. е. изменение ее энергетического или, что то же, термодинамического, состояния. Таким образом, изменение температуры должно оказывать влияние на состояние термодинамического равновесия, в том числе на константу равновесия химической реакции, характеризуемой термодинамическими параметрами системы в соответствии с уравнением (9.5). Учитывая, кроме того, уравнение (8.2), получаем

$$RT \ln K = -\Delta G^0 = -\Delta H^0 + T\Delta S^0,$$

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R, \quad (9.9)$$

$$d \ln K/dT = \Delta H^0/RT^2. \quad (9.10)$$

Видим, что согласно уравнениям (9.9), (9.10) температурная зависимость константы равновесия определяется величиной и знаком энтальпии реакции. Чем больше абсолютное значение энтальпии, тем больше температурный коэффициент реакции, т. е. величина константы равновесия сильнее зависит от температуры.

Если $\Delta H^0 < 0$ (экзотермическая реакция), то ее температурный коэффициент $d \ln K/dT < 0$, с повышением температуры константа равновесия уменьшается (уравнение (9.9)), равновесие смещается

влево. Очевидно, что при $\Delta H^0 > 0$ (эндотермическая реакция) повышение температуры смещает равновесие вправо.

Сказанное иллюстрирует рис. 9.2 для экзотермической реакции синтеза HI ($\Delta H = -36$ кДж/моль HI_г). При более высокой температуре равновесие, соответствующее значению $\Delta G = 0$, наступает при меньшей концентрации йодоводорода в смеси, т. е. равновесие при повышении температуры в данном случае смещается влево.

§ 5. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ—БРАУНА

В предыдущих параграфах было выяснено, как влияют изменения условий проведения реакций (концентраций реагирующих веществ, давления, температуры) на состояние равновесия химической системы. Действие этих факторов, а также любых других, влияющих на химическое равновесие, обобщается принципом Ле Шателье—Брауна (1884—1887), который в одной из современных формулировок гласит: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, смещающее это равновесие, то равновесие смещается в сторону, указанную данным воздействием (ослабляющую его действие), до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равно оказанному действию».

Поясним сказанное. И в первую очередь подчеркнем, что принцип Ле Шателье—Брауна относится только к *равновесным системам*, т. е. таким, состояние которых соответствует минимуму свободной энергии, так что любое изменение, выводящее систему из равновесного состояния, сопровождается увеличением G , требует затраты работы, а самопроизвольным оказывается процесс, возвращающий систему в состояние равновесия.

В химических системах, где равновесное состояние определяется отношением активностей веществ—компонентов системы, выражаемое соответствующей константой равновесия, новое состояние равновесия (т. е. снова $\Delta G = 0$) возникает благодаря перераспределению величин активностей в результате изменения количеств веществ в реакционной смеси. Это перераспределение и есть «нарастающее в системе противодействие». Оно может реализоваться при неизменной константе равновесия (влияние давления и концентраций (§ 3)) или благодаря ее изменению (температурная зависимость (§ 4)).

В предыдущих параграфах на нескольких примерах показано конкретное влияние каждого фактора. Здесь еще раз их повторим безотносительно к конкретным системам в обобщенном виде.

Влияние концентрации. Увеличение (уменьшение) концентрации (активности) одного из веществ в реакционной смеси способствует процессу связывания, расходования (освобождения, образования) именно данного вещества. Иными словами, при увеличении (уменьшении) концентрации одного из исходных веществ равновесие смещается в сторону уменьшения (увеличения) его

концентрации, т. е. соответственно вправо (влево). То же, очевидно, относится и к изменению концентраций продуктов реакции (реакции (1) и (2) в § 3).

Влияние давления. Если увеличивать давление, которое, естественно, приводит к уменьшению объема системы (отметим, что объем системы заметно зависит от давления, если в реакции участвуют газообразные вещества), то в ней получает преимущество реакция, сопровождающаяся уменьшением объема, как это имеет место в реакциях (5)—(8) из § 3; в случаях (5) и (6) повышение давления смещает равновесие вправо, а в (7) и (8) — влево; равновесие реакций (3) и (4), несмотря на участие в них газов, не зависит от давления, так как объем веществ (без учета конденсированных) слева и справа в приближении идеальных газов одинаков — нет процесса, способствующего уменьшению объема при, скажем, повышении давления и наоборот.

Влияние температуры. Повышение температуры, происходящее при поглощении системой энергии извне, смещает равновесие в сторону процесса, поглощающего теплоту, т. е. эндотермического, а понижение температуры соответственно способствует большей степени протекания экзотермической реакции, как показано в предыдущем параграфе на примере реакции синтеза йодоводорода.

На процессы, происходящие в равновесной химической системе, оказывают влияние вещества-катализаторы (см. след. гл.). Однако равновесия они не смещают. Их активность не входит ни в константу равновесия, ни в расчет ΔG^0 , т. е. не изменяет ΔG , величина которой определяется характеристиками веществ в начальном и конечном состояниях системы и не зависит от пути перехода, в том числе от промежуточных взаимодействий с катализатором.

Принцип Ле Шателье—Брауна, являющийся следствием второго закона термодинамики, определяющего направление процессов в различных системах, относится не только к химическим реакциям, но и к другим равновесным явлениям, в частности к фазовым равновесиям.

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

§ 1. ПРЕДМЕТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Законы химической термодинамики определяют возможность, направление и степень протекания химического превращения веществ — химической реакции. Эти сведения получают путем расчета величины изменения свободной энергии рассматриваемой системы, знака этого изменения, а также величины константы равновесия. Как указывалось в гл. 8, процесс происходит, вернее может происходить, если он приводит к уменьшению свободной энергии. Это изменение свободной энергии можно считать, таким образом, движущей силой процесса. При $\Delta G=0$ изменение системы не происходит, так как равна нулю движущая сила такого изменения, система является равновесной. Чем дальше система от равновесия, т. е. чем больше разность энергий данного и равновесного состояний, тем больше величина ΔG , тем больше выигрыш в энергии при переходе системы в равновесное состояние, потому что, можно сказать, большей оказывается движущая сила процесса.

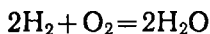
Однако полученное расчетом уменьшение свободной энергии является лишь необходимым, но не достаточным условием реального протекания процесса. Действительно, известно огромное число примеров, когда термодинамически возможные реакции не идут. В частности, существование самой органической жизни было бы невозможно, если бы отрицательное изменение свободной энергии оказалось достаточным условием взаимодействия, ибо реакция горения (окисления) всех органических веществ сопровождаются уменьшением G ; тем не менее такие вещества существуют, не изменяясь длительное время в земной кислородосодержащей атмосфере. То же относится к используемым человеком металлическим материалам — сплавам, корродирующим в земных условиях, к счастью, достаточно медленно, так что их можно все-таки применять.

Таким образом, следут признать наличие некоторого «сопротивления» протеканию химической реакции.

Химическое превращение происходит *во времени*, понятие о котором отсутствует в термодинамике. В основе химических реакций лежат физические процессы *перемещения* атомов — переходов от одной молекулярной структуры к другой, изменения электронных состояний взаимодействующих частиц. Не менее важным, чем определение принципиальной осуществимости химического превращения, является вопрос о *скорости* такого превращения и его *механизме* (под которым понимается установление пути перехода

одного вещества в другое через все промежуточные состояния). Эти вопросы — изучение скорости и механизма химической реакции — предмет *химической кинетики*.

Уравнения химических реакций являются уравнениями *материального баланса*, т. е. не несут информации о действительных химических взаимодействиях. И уже в начале нашего века возникло представление о так называемых *элементарных химических актах*, из которых складывается наблюдаемое химическое превращение. Например, реакция



отнюдь не происходит путем соударения двух молекул водорода с одной молекулой кислорода; на самом деле процесс образования воды из водорода и кислорода складывается из шести основных элементарных актов, является разветвленным цепным процессом (см. § 7).

Одна из основных задач химической кинетики и заключается именно в установлении элементарных химических актов, которые определяют действительный путь реакции, так как только знание реального механизма процесса может дать средства для управления им: ускорить (например, в химической технологии производства вещества или энергии), замедлить (например, для повышения коррозионной стойкости материала, увеличения срока хранения пищевых продуктов или времени жизни пластмасс), изменить путь (например, для получения нужного продукта из возможной смеси) и т. д.

§ 2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Химическая реакция — процесс превращения одного (одних) вещества в другое (другие). Скорость химической реакции — скорость процесса превращения. Эту скорость естественно определять количеством превращенного (исчезнувшего или образовавшегося) вещества. Поэтому скоростью химической реакции называется количество изменяющегося в реакции вещества в единице реакционного пространства за единицу времени. При этом количество вещества выражается в молях, время в секундах, а единицей реакционного пространства в *гомогенных* системах, т. е. в случае, когда все реагенты находятся в одной фазе (жидкой, газообразной или твердой), считается единица объема — литр (тогда размерность скорости реакции

$$\frac{[\text{количество вещества}]}{[\text{объем}] \cdot [\text{время}]} = \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}});$$

в случае *гетерогенной* системы, в которой реакция происходит на границе раздела фаз (газообразной и жидкой или твердой, между жидкой и твердой, между двумя жидкими, между двумя тверды-

ми), единицей реакционного пространства служит единица площади межфазной поверхности (тогда размерность скорости реакции

$$\frac{[\text{количество вещества}]}{[\text{площадь}] \cdot [\text{время}]} = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}).$$

Ниже будут рассматриваться только гомогенные реакции, а особенностям гетерогенных посвящен § 8.

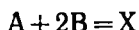
Количество вещества, отнесенное к занимаемому им объему, есть молярная концентрация. Поэтому скорость гомогенной реакции можно определить как изменение концентрации одного из реагирующих веществ (исходных или конечных) в единицу времени.

Обозначив концентрацию реагирующего вещества в момент времени τ_1 через C_1 и в момент времени $\tau_2 > \tau_1$ через C_2 , получим для *средней* скорости реакции \bar{v} в данный интервал времени¹

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

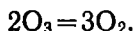
Если C — концентрация исходного вещества, то $\Delta C < 0$ и в приведенном уравнении ставится знак «минус»; если C — концентрация одного из продуктов реакции, то $\Delta C > 0$, в уравнении скорости — знак «плюс».

При таком определении скорость реакции, очевидно, зависит от выбора вещества, изменение концентрации которого рассматривается. Например, в реакции



$\bar{v}_A = -\Delta C_A / \Delta \tau$, $\bar{v}_B = -\Delta C_B / \Delta \tau$ и $\bar{v}_X = \Delta C_X / \Delta \tau$; видно, что \bar{v} равна \bar{v}_X и в 2 раза меньше, чем \bar{v}_B , так как в каждом акте взаимодействия на каждую молекулу А образуется одна же молекула X и исчезают две молекулы В. В то же время стехиометрическое уравнение однозначно показывает соотношение по-разному определенных скоростей, поэтому безразлично, концентрацию какого вещества измерять, но важно при численном значении скорости указать это вещество. На практике обычно выбирают то вещество, за изменением концентрации которого в ходе реакции легко наблюдать.

На рис. 10.1 показано изменение концентрации озона в реакции



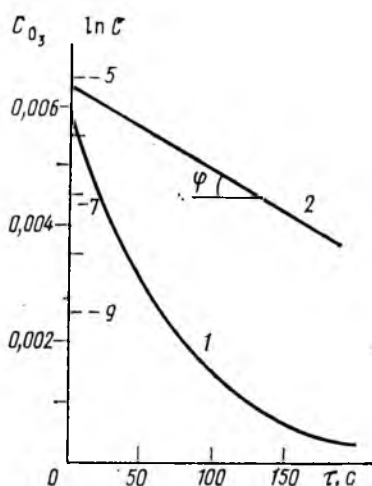
Видно, что скорость изменения концентрации непостоянна, уменьшается со временем и поэтому ее величина зависит от выбранного времени и временного интервала. Действительно, выбрав время

¹ Значок Δ обозначает *конечное* изменение стоящей за ним величины (в данном случае концентрации), в отличие от нижепримененного знака d , обозначающего *бесконечно малое* изменение.

измерения концентрации озона $\tau_1=50$ с ($C_1=0,00298$ моль/л) и $\tau_2=70$ с ($C_2=0,0225$ М), получим для средней скорости $\bar{v}=3,65 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с. Если при том же $\tau_1=50$ с второй момент времени $\tau_2=55$ с ($C_2=0,0278$ М), то $\bar{v}=4,00 \cdot 10^{-5}$, а при $\tau_2=80$ с ($C_2=0,00196$ М) $\bar{v}=3,40 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с. Какова же истинная скорость реакции в момент времени $\tau=50$ с? Очевидно, она будет определена однозначно, если бесконечно уменьшить интервал времени, в котором измеряются концентрации, т. е. следует определить скорость так:

$$v = \pm \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta\tau} = \pm \frac{dC}{d\tau}. \quad (10.1)$$

Это так называемая истинная, или мгновенная, скорость реакции. В приведенном на рис. 10.1 случае $v_{50}=4,17 \cdot 10^{-5}$ моль O_3 /л·с. В большинстве случаев скорость реакции определяют по одному из исходных веществ, поэтому в уравнении (10.1) чаще стоит знак «минус».



10.1. Зависимость концентрации озона C_{O_3} (моль/л) от времени в реакции $2O_3=3O_2$ при $80^\circ C$ (1) и определение константы скорости $k=\operatorname{tg} \varphi=0,014$ с $^{-1}$ (2)

§ 3. ОСНОВНОЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Практической целью определения скорости реакции служит установление зависимости состава реакционной смеси, т. е. концентраций реагентов, от времени. Для этого *кинетическое уравнение* должно связать скорость реакции с концентрацией веществ.

Изучение протекания обратимых реакций в 50—60-х годах прошлого века показало, что состояние равновесия может изменяться при добавочном введении в равновесную смесь некоторых количеств реагентов, т. е. что направление химического процесса определяется не только химической природой веществ, но и их относительными количествами, массами². (В современных термодинамических терминах мы говорим, что направление реакции зависит не только от величины стандартного изменения свободной энергии, определяемой природой веществ, но и от их активностей.) Тогда же химики пришли к убеждению, что состояние химического равновесия — это динамическое, подвижное состояние, определяемое равенством скоростей прямой и обратной реакций.

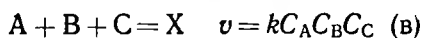
² Этот вывод первым сформулировал Бертолле, о котором говорилось в гл. 2 и 3 в связи с законом постоянства состава.

Основываясь на этих представлениях и применяя выводы молекулярно-кинетической теории строения вещества, норвежские химики К. Гульдберг и П. Вааге в 1879 г. предложили общее выражение кинетической формы закона действующих масс (ЗДМ)³, основанного на положении, что скорость реакции определяется вероятностью столкновения реагирующих частиц, т. е. пропорциональна их концентрации.

Действительно, химическая реакция происходит в результате взаимодействия молекул (или ионов, атомов, радикалов и т. п.), которое, очевидно, может наступить лишь в результате их столкновений между собой. Скорость реакции, определяемая числом столкновений, пропорциональна вероятности осуществления последних. Если мы рассматриваем реакцию между частицами А и В, концентрации которых равны соответственно C_A и C_B , то вероятность нахождения частицы А в каком-либо месте гомогенной неупорядоченной системы равна C_A и частицы В — C_B . При условии независимого движения обоих сортов частиц вероятность их одновременного нахождения в одной точке, т. е. столкновение, по теории вероятностей равна произведению вероятностей каждого из независимых событий, а именно $C_A \cdot C_B$.

Иными словами, скорость реакции должна быть пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. В этом и состоит основной закон химической кинетики, называемый также иногда законом действующих масс.

Обозначив коэффициент пропорциональности k , получим для реакций:



Уравнения, записанные в правой колонке и показывающие зависимость скорости реакции от концентрации, называются *кинетическими*. Коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости*, или удельной скоростью реакции. Он численно равен скорости реакции, когда произведение концентраций реагирующих веществ равно 1.

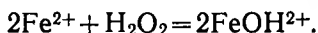
Как видно из приведенных кинетических уравнений, *размерность* константы скорости зависит от суммы показателей степеней при концентрациях веществ в этих уравнениях (эта сумма называется *порядком реакции*). Так, в реакции (а) — реакции 1-го порядка — размерность k с учетом размерностей v (моль/л·с)

³ К. Гульдберг и П. Вааге называли «действующей массой» массу вещества в единице объема. Отсюда название закона. Современный термин «концентрация» ввел Вант-Гофф.

и C (моль/л) — c^{-1} ; в реакции 2-го порядка (б) — л/моль·с; 3-го (в, г) — л²/моль²·с; n -го — л^($n-1$)/моль^($n-1$)·с.

В указанных кинетических уравнениях концентрации находятся в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам при соответствующих веществах в уравнениях реакций. На самом деле это имеет место только в тех случаях, когда реакция действительно осуществляется столкновением указанного в уравнении реакции числа частиц, т. е. если она оказывается *элементарной*. В большинстве случаев в основном это не так, ибо, как указывалось в § 1, уравнение реакции отражает только материальный баланс, а не ход процесса.

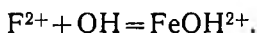
В качестве примера рассмотрим реакцию (в водном растворе):



Соответствующее кинетическое уравнение, найденное в результате *экспериментального* изучения зависимости скорости этой реакции от концентраций соли железа (II) и пероксида водорода, имеет вид

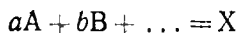
$$v = kC_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2},$$

т. е. в него концентрация Fe^{2+} входит не во второй (по уравнению), а в первой степени. Оказывается, эта реакция, как и подавляющее большинство химических реакций, идет в несколько элементарных стадий, в данном случае в две:



Константа скорости первой из этих стадий равна 80 л/моль·с, а второй — $3,2 \cdot 10^8$ л/моль·с. Очевидно, что скорость процесса определяется первой, более медленной стадией, которой и соответствует экспериментальное кинетическое уравнение.

Действительный, экспериментально найденный характер зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ и определяет порядок реакции (который лишь для элементарных реакций определяется суммой стехиометрических коэффициентов). В общем случае для реакции



$$v = kC_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot \dots \quad (10.2)$$

Стехиометрические коэффициенты a , b , ... лишь иногда равны, но чаще не равны соответствующим показателям степеней в кинетическом уравнении α , β , Сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении определяет общий порядок реакции. В вышеприведенной реакции окисления Fe^{2+} порядок реакции равен 2.

Для экспериментального нахождения порядка реакции исследуют зависимость скорости реакции от концентрации сначала одного из реагирующих веществ (скажем, А), поддерживая концентрации всех остальных постоянными, что можно осуществить применением их большого избытка, затем таким же образом поступают со всеми остальными компонентами реакционной системы, т. е. исследуют зависимость

$$v = k' C_A^\alpha,$$

включив в величину константы k' помимо константы скорости k постоянные концентрации всех остальных, кроме А, веществ. Чтобы рассчитать α — порядок реакции по веществу А, прологарифмируем это уравнение

$$\lg v = \lg k' + \alpha \lg C_A.$$

Построив графическую зависимость $\lg v$ от $\lg C_A$, получим, очевидно, прямую линию, тангенс угла наклона которой равен α . Так и поступали в действительности до самого последнего времени. В настоящее время широкое применение ЭВМ позволяет решить задачу аналитически методом наименьших квадратов, в котором минимизируется по α сумма квадратов разности левой и правой частей этого уравнения:

$$\Delta = \sum_i (\lg v_i - \lg k' - \alpha \lg C_i)^2,$$

где i — номер опыта. Приравняв нулю производную $d\Delta/d\alpha$, получаем

$$\alpha = \frac{\sum_i (\lg v_i - \lg k')}{\sum_i \lg C_i}.$$

На рис. 10.2 приведена такая обработка данных для реакции разложения озона (см. рис. 10.1), которая показывает, что в этом случае $\alpha=1$, т. е. это реакция 1-го порядка и ее кинетическое уравнение

$$v = kC_{O_3}.$$

Знание порядка реакции позволяет представить в явном виде зависимость концентрации реагента от времени.

В случае реакции 1-го порядка

$$v = -dC/d\tau = kC.$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$\ln C = -k\tau + A,$$

где A — константа интегрирования; ее значение определим из условия, что в начальный момент времени $\tau=0$ концентрация C равна исходной концентрации C_0 , т. е. $A=\ln C_0$. Окончательно

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau, \quad (10.3)$$

или

$$C = C_0 e^{-k\tau}. \quad (10.4)$$

Уравнение (10.4) дает зависимость концентрации от времени в явном виде. То же уравнение, но в логарифмической форме (10.3) удобно для обработки экспериментальных данных, в частности для нахождения константы скорости, которая в координатах $\ln C - \tau$ представляет собой тангенс угла наклона соответствующей прямой (см. рис. 10.1).

Часто применяемой характеристикой реакции 1-го порядка является так называемый *период полураспада*, т. е. время, за которое происходит превращение половины исходного вещества. Обозначив период полураспада $\tau_{1/2}$ и учтя при этом, что тогда $C=1/2 C_0$, из уравнения (10.3) получим

$$\tau_{1/2} = \ln 2/k.$$

Видим, что в реакции 1-го порядка период полураспада не зависит от исходного количества вещества, т. е. является его свойством. Именно периодом полураспада чаще всего характеризуют время жизни радиоактивных веществ, процесс распада которых описывается кинетическим уравнением 1-го порядка (подробнее см. гл. 19).

Для уже упоминавшейся реакции распада озона, которая, как видно из рис. 10.1 и 10.2, является реакцией 1-го порядка, ее константа скорости при 80°C равна $0,014 \text{ с}^{-1}$, период полураспада при этой температуре составляет $49,5 \text{ с}$.

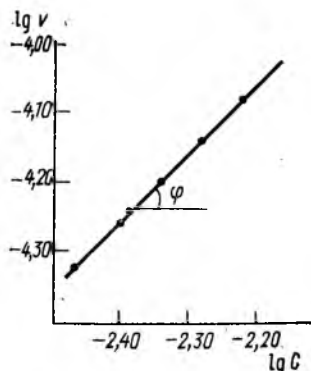
В случае необратимой (односторонней) реакции 2-го порядка кинетическое дифференциальное уравнение имеет вид

$$-dC/d\tau = kC^2;$$

его интегрирование дает

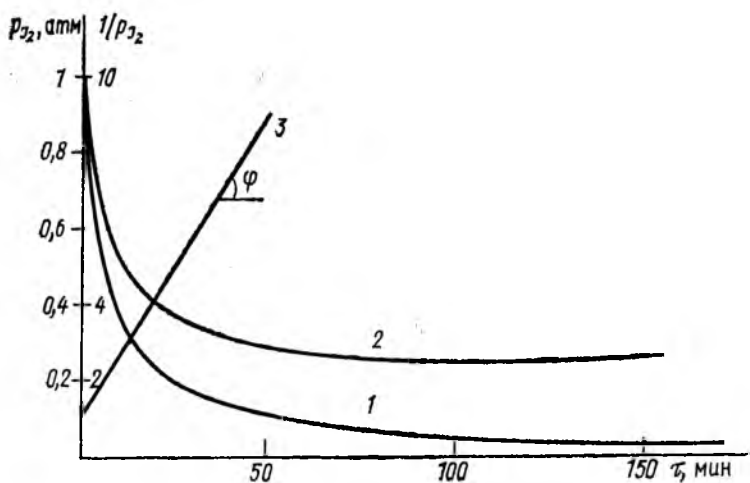
$$1/C = k\tau + 1/C_0.$$

Линейная зависимость получается, очевидно, в координатах $1/C - \tau$. На рис. 10.3 приведена кинетическая кривая реакции 2-го порядка взаимодействия газообразного йода с водородом. Константа скорости этой реакции, как это следует из данных рис. 10.3, $k=0,162 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Как уже указывалось ранее (гл. 8, § 7), при



10.2. Определение порядка реакции $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ $\alpha = \text{tg } \varphi = 1$

описании реакций с участием газообразных веществ часто вместо молярной концентрации используют пропорциональную ей величину парциального давления данного газа. Отсюда приведенная размерность константы скорости.



10.3. Кинетика реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$. 1 — изменение парциального давления йода в необратимой реакции; 2 — то же, но с учетом обратимости; 3 — интегральная зависимость (для необратимой реакции) $1/p_{\text{I}_2} = k\tau + 1/p_{0,\text{I}_2}$, из которой $k = \text{tg } \varphi = 0,162 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Для реакции n -го порядка ($n \neq 1$) дифференциальное кинетическое уравнение

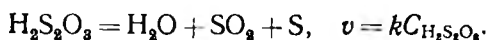
$$-dC/d\tau = kC^n$$

и интегральное

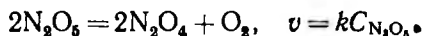
$$\frac{1}{(n-1)C^{(n-1)}} = k\tau + \frac{1}{(n-1)C_0^{(n-1)}}.$$

Часто различают *молекулярность* и порядок реакции. Молекулярность — это число молекул (частиц), принимающих участие в элементарном акте химического взаимодействия. Если превращение испытывает одна молекула, то это мономолекулярная реакция, две — бимолекулярная, три — тримолекулярная. Порядок и молекулярность совпадают только для элементарных реакций. В случае сложных реакций различные элементарные стадии накладываются друг на друга, давая сложную концентрационную зависимость скорости.

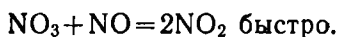
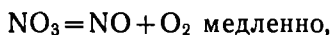
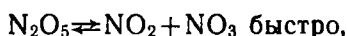
Пример реакции 1-го порядка и одновременно мономолекулярной:



Также кинетике 1-го порядка подчиняется реакция разложения оксида азота (V):



Она проходит, по-видимому, в три стадии:



Лимитирующая, медленная вторая стадия, протекающая по мономолекулярному механизму, скорость которой пропорциональна C_{NO_3} , которая, в свою очередь, пропорциональна $C_{\text{N}_2\text{O}_5}$, определяет общий первый порядок реакции.

Бимолекулярная реакция гидролиза сахарозы

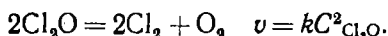


также описывается кинетическим уравнением 1-го порядка

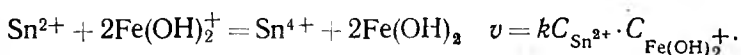
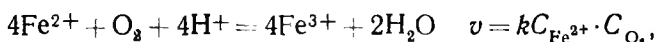
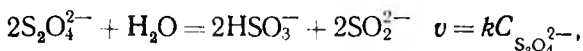
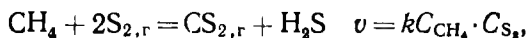
$$v = kC_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$$

В этой реакции принимают участие две молекулы. Но одна из них принадлежит растворителю (воде), концентрация которого практически в реакции не меняется и, следовательно, не влияет на скорость, зависящую, таким образом, от концентрации только одного вещества (сахарозы).

Значительно более часто встречаются реакции 2-го порядка. Примеры реакций 2-го порядка и одновременно бимолекулярных:



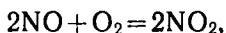
В этих реакциях порядок совпадает с молекулярностью, так как сами реакции — элементарные. Несколько других реакций 2-го порядка:



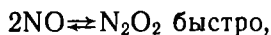
В тримолекулярной реакции должно произойти соударение трех частиц. Однако строго одновременное соударение трех частиц имеет вероятность, равную нулю, и во всех случаях какие-то две

из соударяющихся частиц встретятся несколько раньше, чем к ним приблизится третья частица. Поэтому тримолекулярные реакции представляют собой сложный процесс, состоящий из двух бимолекулярных стадий. На первой из них из двух частиц образуется промежуточная частица с *коротким* временем жизни, которая реагирует с третьей частицей.

Примером тримолекулярных реакций в газовой фазе могут служить некоторые реакции с участием оксида азота (II), например



которая протекает по стадиям:



Первая стадия — обратимая, для нее можно написать константу равновесия $K = C_{\text{N}_2\text{O}_2} / C_{\text{NO}}^2$. Для второй элементарной стадии

$$v = k' C_{\text{N}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2} = K \cdot k' C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2} = k C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2} —$$

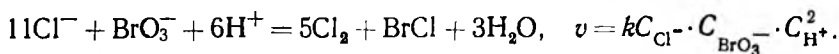
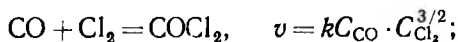
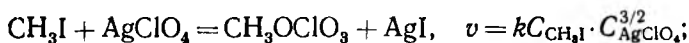
кинетическое уравнение реакции 3-го порядка.

По тримолекулярному механизму протекают также рекомбинации двух атомов в молекулу (например $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$) и простейших свободных радикалов. Необходимость тройного соударения в таких реакциях обусловлена тем, что образовавшаяся частица (двухатомная молекула, например) содержит энергию, достаточную для ее диссоциации, и может существовать лишь очень короткое время (порядка 10^{-13} с), если не отдаст *третьей* частице избыток энергии (см. также § 6).

Как видим, уже молекулярность, равная трем, в значительной степени условна. Так что реакции более высокой молекулярности рассматривать не приходится.

Однако реакции более высоких *порядков* встречаются довольно часто, особенно в жидких растворах.

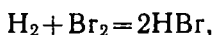
Например,



В заключение параграфа отметим, что кинетическое уравнение вида (10.2) не имеет универсального характера, не всегда скорость реакции есть степенная функция концентрации, иными словами, не всегда существует порядок реакции. Последний имеет физический смысл молекулярности лишь для элементарных реакций. Во всех остальных случаях это эмпирический параметр, пока-

зависимость скорости суммарного процесса от концентраций реагентов.

Простая зависимость (10.2) нарушается в том случае, когда в реакции участвуют ее продукты, например как катализаторы. Примером такой реакции может служить синтез бромоводорода



которая вначале описывается уравнением $v = kC_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{0,5}$, а затем, когда образуется заметное количество бромоводорода,

$$v = k_1 C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{1,5} / (k_2 C_{\text{Br}_2} + C_{\text{HBr}}).$$

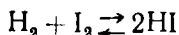
§ 4. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Если в некоторой системе достигается состояние термодинамического равновесия ($\Delta G = 0$) (см. также гл. 9), это значит, что скорости прямой и обратной реакций выравниваются, и мы говорим об установлении *химического равновесия*. Признаком такого состояния системы служит постоянство всех ее свойств во времени, обусловленное постоянством концентраций всех ее компонентов. Однако этот признак недостаточен. Как указывалось в начале главы (§ 1), многие системы, далекие от состояния равновесия, не изменяются во времени из-за медленности реакций, которые могли бы перевести систему в равновесное состояние. Таким образом, необходимым условием является также протекание реакций. Химическое равновесие — динамическое, определяемое равенством скоростей всех реакций, что и обеспечивает неизменность состава реакционной смеси.

Отметим еще два необходимых условия возможности установления равновесия, обратимости реакции. Во-первых, система должна быть закрытой, так чтобы ни один из ее компонентов не мог уходить из сферы реакции. Во-вторых, в гетерогенных системах, как отмечено в § 2 гл. 9, количества веществ должны быть достаточными, чтобы они не могли полностью израсходоваться до достижения равновесия.

Таким образом, протекание обратимой химической реакции есть необходимое и достаточное условие установления термодинамического равновесия в химической системе.

Кинетическое уравнение обратимой (или двусторонней) реакции должно включать в себя уравнения, описывающие скорости как прямой, так и обратной реакций. Скорость обратимой реакции, определяемая как изменение концентрации реагирующего вещества, выражается, таким образом, как разность скоростей двух противоположных реакций — прямой и обратной. Например, для реакции



$$v_{\text{п}} = -dC_{\text{I}_2}/d\tau = k_{\text{п}} C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}, \quad v_{\text{о}} = dC_{\text{I}_2}/d\tau = k_{\text{о}} C_{\text{HI}}^2$$

и суммарное уравнение

$$v = -dC_{I_2}/dt = k_n C_{H_2} \cdot C_{I_2} - k_0 C_{HI}^2.$$

На рис. 10.3 кривая 1 показывает изменение концентрации I_2 , вычисленное по уравнению для v_n , а кривая 2 — с учетом обратимости — по уравнению для v . Видно, что в последнем случае через некоторое время концентрация I_2 , следовательно и концентрации остальных веществ (H_2 , HI), перестает изменяться — достигается химическое равновесие. При этом становится $v=0$, отсюда

$$k_n C_{H_2} \cdot C_{I_2} = k_0 C_{HI}^2,$$

$$\frac{k_n}{k_0} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}}.$$

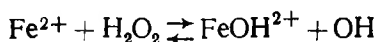
Обозначив отношение констант прямой и обратной реакций $k_n/k_0 = K$, называемое константой равновесия, и переходя от текущих концентраций к равновесным, запишем

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

— выражение, называемое *законом действующих масс*⁴. Это кинетический вывод закона. В предыдущей главе был дан термодинамический; там же показана связь между концентрационной константой равновесия и термодинамической.

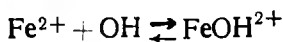
Приведенный кинетический вывод выражения константы равновесия, очевидно, корректен только для элементарных реакций: константа равновесия — это отношение произведений концентраций продуктов реакции и исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в равновесной смеси. Однако на самом деле в той же формулировке он справедлив для любых реакций. Покажем это на примере уже упоминавшейся в предыдущем параграфе двухстадийной реакции окисления железа (II) пероксидом водорода.

Для первой стадии, являющейся элементарной реакцией, вышеприведенный вывод, очевидно, справедлив:



$$K_1 = \frac{[FeOH^{2+}][OH]}{[Fe^{2+}][H_2O_2]}.$$

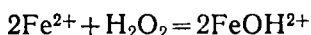
То же для второй стадии:



$$K_2 = \frac{[FeOH^{2+}]}{[Fe^{2+}][OH]}.$$

⁴ Так же называется и основной закон химической кинетики (§ 3).

Видно, что константа равновесия суммарного процесса



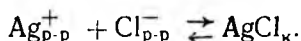
может быть выражена как произведение констант K_1 и K_2 :

$$K = K_1 K_2 = \frac{[\text{FeOH}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]}.$$

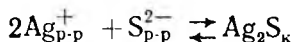
Таким образом, константа равновесия сложной реакции есть произведение констант равновесия элементарных стадий. И состояние равновесия определяется термодинамическими свойствами веществ в начальном (до реакции) и конечном (после реакции) состояниях и не зависит от пути реакции. Поэтому в выражение для константы равновесия концентрации участников реакции входят в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, в отличие от кинетического уравнения (10.2).

Если константа равновесия $K > 1$, говорят о смещенности равновесия реакции вправо, в сторону образования продуктов. Наоборот, при $K < 1$ равновесие смещено влево. Если в реакционной смеси после установления равновесия не обнаруживается хотя бы одного из исходных веществ, говорят о *необратимости реакции*. Если в реакционной смеси не обнаруживается ни один из продуктов реакции, то считают, что реакция не идет.

Часто необратимыми называют реакции, у которых $K \gg 1$ (следовательно, в соответствии с уравнением (9.5), $\Delta G^0 \ll 0$). К таким реакциям относится взаимодействие ионов серебра с хлоридами:



Для нее $K = \text{ПР}^{-1} = 6 \cdot 10^9$ действительно величина, много большая единицы; равновесие сильно смещено вправо. Тем не менее, в строгом смысле слова, эта реакция обратима, так как в насыщенном растворе хлорида серебра можно обнаружить ионы серебра с помощью, например, сульфид-иона, потому что равновесие реакции



еще сильнее сдвинуто вправо ($K = \text{ПР}^{-1} = 6 \cdot 10^{48}$).

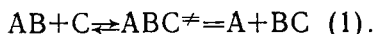
Но и здесь количество переходит в качество. Если уменьшение свободной энергии в реакции очень велико, то понятие о равновесии теряет физический смысл из-за малого количества участвующих в реакции молекул, которое уже нельзя назвать веществом, и такие реакции должны считаться истинно необратимыми. Пример такой реакции приведен в § 2 предыдущей главы — образование селенида ртути (см. § 7 гл. 8).

Кинетическое рассмотрение равновесия устанавливает связь между особенностями протекания реакций (константами скорости) и термодинамическими параметрами системы (константой равновесия).

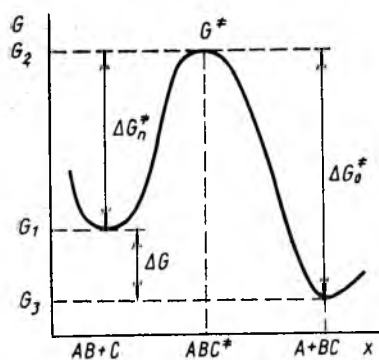
§ 5. КОНСТАНТА СКОРОСТИ

Кинетическое уравнение (10.2) показывает, как скорость реакции зависит от концентраций реагентов. В величине константы скорости отражается химическая специфика взаимодействия веществ, в том числе промежуточных (катализаторов), и влияние одного из важнейших факторов, действующих на химический процесс, — температуры. Для выявления всех этих эффектов необходимо рассмотреть *путь элементарной реакции*.

В настоящее время постулируется, что всякая элементарная химическая реакция на своем пути от исходных веществ (реагентов) к конечным (продуктам реакции) проходит через образование некоторого промежуточного состояния, называемого *активированным комплексом*⁵. Это схематически можно записать так:



На рис. 10.4 показана схема изменения свободной энергии системы в ходе некоторой элементарной реакции.



10.4. Схема изменения свободной энергии системы в реакции $AB+C=A+BC$

В соответствии с обсужденным в гл. 9 рис. 9.1 на схеме можно отметить следующие равновесные ($\Delta G=0$) состояния реакционной системы:

G_3 — свободная энергия стабильного (конечного) состояния⁶ $A+BC$;

G_1 — свободная энергия метастабильного (исходного) состояния $AB+C$;

$G_2 \equiv G^{\neq}$ — свободная энергия неустойчивого (промежуточного) состояния ABC^{\neq} .

Из этой же схемы можно вывести следующие величины: $\Delta G = G_3 - G_1$ — свободная энергия реакции; $\Delta G_n^{\neq} = G_2 - G_1$ — свободная энергия образования активированного комплекса из исходных веществ — так называемая *свободная энергия активации* прямой реакции; $\Delta G_o^{\neq} = G_2 - G_3$ — то же для обратной реакции.

Таким образом, образование активированного комплекса требует затраты энергии. Для прохождения реакции должен быть преодолен некоторый энергетический барьер; его наличием и обусловлена возможность существования смесей веществ в течение длительного времени, несмотря на уменьшение G при их взаимодействии.

Таким образом, образование активированного комплекса требует затраты энергии. Для прохождения реакции должен быть преодолен некоторый энергетический барьер; его наличием и обусловлена возможность существования смесей веществ в течение длительного времени, несмотря на уменьшение G при их взаимодействии.

⁵ Сам активированный комплекс и его энергетические и другие характеристики обычно обозначаются значком « \neq ».

⁶ Здесь приведен пример реакции с $\Delta G < 0$. Если бы было $\Delta G > 0$, то это состояние было бы метастабильным, а стабильным было бы исходное состояние.

Природа этого энергетического барьера двояка.

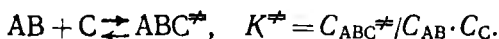
Во-первых, для реакции необходимо достаточно сильное сближение реагирующих частиц, чему препятствует отталкивание их электронных оболочек. Этот фактор, очевидно, не имеет практически значения для реакций между противоположно заряженными ионами или между радикалами. Поэтому так быстры реакции в растворах электролитов и с участием радикалов.

Во-вторых, происходящая в результате реакции перестройка химических связей, энергетическое перераспределение электронов требуют построения определенной конфигурации атомов (ядер атомов) в самом активированном комплексе.

Названные факторы (достаточно грубо, качественно) можно соотнести с составляющими свободной энергии активации — первый с энтальпией (ΔH^\ddagger) и второй с энтропией (ΔS^\ddagger) активации в соответствии с уравнением (8.2):

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger.$$

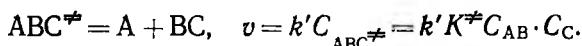
Считая, что в реакции (1) образование активированного комплекса есть процесс обратимый, применим к нему закон действующих масс и запишем выражение для константы равновесия реакции



Отсюда

$$C_{ABC^\ddagger} = K^\ddagger \cdot C_{AB} \cdot C_C.$$

Для мономолекулярной реакции распада активированного комплекса



Таким образом для константы скорости реакции (1) k получаем

$$k = k' K^\ddagger.$$

Далее, учитывая связь константы равновесия со свободной энергией (9.5), имеем

$$k = k' e^{-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}}.$$

В этом уравнении k' — константа скорости реакции распада комплекса, для которой теория дает следующее выражение:

$$k' = \chi \frac{kT}{h_i},$$

где χ — эмпирический коэффициент, определяющий вероятность превращения комплекса в продукты реакции ($\chi \leq 1$), k — константа Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), T — абсолютная температура а и h — постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Окончательно для константы скорости реакции в соответствии с теорией активированного комплекса получаем ⁷

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}} \quad (10.5)$$

Уравнение (10.5) определяет температурную зависимость константы скорости и, следовательно, скорости реакции. При этом решающий вклад в температурный коэффициент реакции дает множитель, содержащий энтальпию активации ⁸; чем больше последняя, тем сильнее скорость реакции зависит от температуры. Уравнение этой зависимости может быть найдено дифференцированием по температуре (10.5):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT^2} = \frac{RT + \Delta H^{\ddagger}}{RT^2}$$

Обозначив числитель этого выражения E_a , получим

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (10.6)$$

Величина E_a называется *энергией активации*; именно она определяется в эксперименте по температурной зависимости скорости реакции. Интегрирование (10.6) дает

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (10.7)$$

где k_0 — константа. Приведенное уравнение впервые, правда, другим путем вывел в 1889 г. С. Аррениус, и оно получило его имя.

Исходя из температурной зависимости константы равновесия обратимой реакции (9.10), Вант-Гофф (1885) предложил выражение для температурной зависимости константы скорости, с учетом того, что константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций (см. предыдущий параграф):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln(k_{\text{п}}/k_0)}{dT} = \frac{d \ln k_{\text{п}}}{dT} - \frac{d \ln k_0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (10.8)$$

Записав тепловой эффект реакции как разность двух величин

$$\Delta H^0 = E_1 - E_2,$$

выражение (10.8) можно переписать так:

$$\frac{d \ln k_{\text{п}}}{dT} - \frac{d \ln k_0}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$$

⁷ Это уравнение выведено в 1935 г. Г. Эйрингом.

⁸ Напомним, что самой быстро изменяющейся математической функцией является экспоненциальная.

С точностью до некоторой постоянной величины A слагаемые левой и правой частей равны друг другу, т. е.

$$d \ln k_a/dT = E_1/RT^2 + A,$$

$$d \ln k_o/dT = E_2/RT^2 + A.$$

Аррениус постулировал $A=0$ (это оправдывается на опыте) и получил уравнение (10.6), а затем (10.7).

Аррениус первым интерпретировал эмпирическую величину E_a как энергетический барьер, который может быть преодолен не всеми, а лишь «активными» молекулами.

Наличие энергетического барьера в виде положительной энергии активации препятствует в соответствии с законами термодинамики самопроизвольному протеканию процесса. Поэтому многие термодинамически возможные реакции, для которых $G_3 < G_1$, т. е. $\Delta G < 0$, не идут. В то же время, несмотря на наличие барьера, многие реакции идут. Проблему проясняет молекулярно-кинетическая теория.

В любой атомно-молекулярной системе, находящейся при температуре, отличной от абсолютного нуля, ее составные части находятся в тепловом движении. Это движение может быть поступательным (в газах, жидкостях), колебательным, вращательным и др. (в любых системах). Общая энергия всех этих видов движения зависит от температуры.

Взаимодействуя (сталкиваясь) между собой, частицы обмениваются энергией, и в системе, находящейся в тепловом равновесии, устанавливается некоторое стационарное распределение энергии между всеми молекулами (или другими частицами). Такое состояние отнюдь не означает, что все молекулы обладают одинаковой энергией. Это невозможно в динамической системе. Распределение является статистическим. Большинство молекул имеет энергии, близкие к средней; по мере удаления от среднего значения число молекул с меньшими и большими энергиями уменьшается; но в системе имеются молекулы как с очень малыми, так (что важно для нашего рассмотрения) и со сколь угодно большими энергиями, достаточными для преодоления активационного барьера.

На рис. 10.5 приведено распределение по энергии молекул идеального газа при различных температурах, так называемое распределение Максвелла—Больцмана:

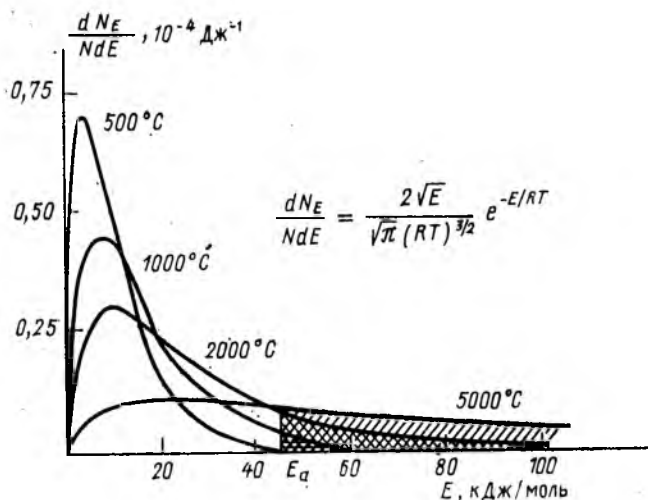
$$\frac{dN_E}{N dE} = \text{const} e^{-E/RT} \sqrt{E}. \quad (10.9)$$

Здесь dN_E — число молекул, имеющих энергию в интервале от E до $E+dE$, N — общее число молекул в системе. Чтобы определить число молекул с энергиями, большими некоторой величины E_a , необходимо определить заштрихованную площадь на рис. 10.5,

т. е. проинтегрировать уравнение (10.9) от E_a до ∞ . Это дает долю молекул в системе с энергиями $E > E_a$:

$$N_{E_a}/N = \exp(-E_a/RT). \quad (10.10)$$

Сравнивая выражения (10.7) и (10.10), можно заключить, что член $\exp(-E_a/RT)$ в первом уравнении показывает долю «активных молекул», т. е. молекул с энергиями, большими энергии активации E_a .



10.5. Распределение молекул идеального газа по энергиям при различных температурах

С повышением температуры доля активных молекул и, следовательно, скорость реакции быстро возрастают, причем, как указывалось выше, тем быстрее, чем больше энергия активации (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Доля активных молекул (молекул, обладающих энергией больше энергии активации E_a)

Температура, К	E_a , кДж/моль					
	5	50	100	150	200	400
300	0,13	$2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-18}$	$8 \cdot 10^{-27}$	$1 \cdot 10^{-35}$	$2 \cdot 10^{-70}$
600	0,37	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-34}$
1000	0,55	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-20}$
1500	0,67	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-14}$
2000	0,74	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-11}$

Если доля активных молекул превышает 10^{-7} , реакции идут практически мгновенно; если эта доля меньше 10^{-18} , реакция практически не идет.

Таблица 10.2

Энергии активации некоторых реакций

Реакция	E_a , кДж/моль		Катализатор
	без катализатора	с катализатором	
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$	20		
$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	50		
$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	55		
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	110	40	инвертин
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$	180	40	платина
		8	медь на угле
$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	200	60	платина
$2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	220	120	золото
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	240		
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	250	60	платина
$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	326	167	железо
$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	750	55	йод
		20	каталаза

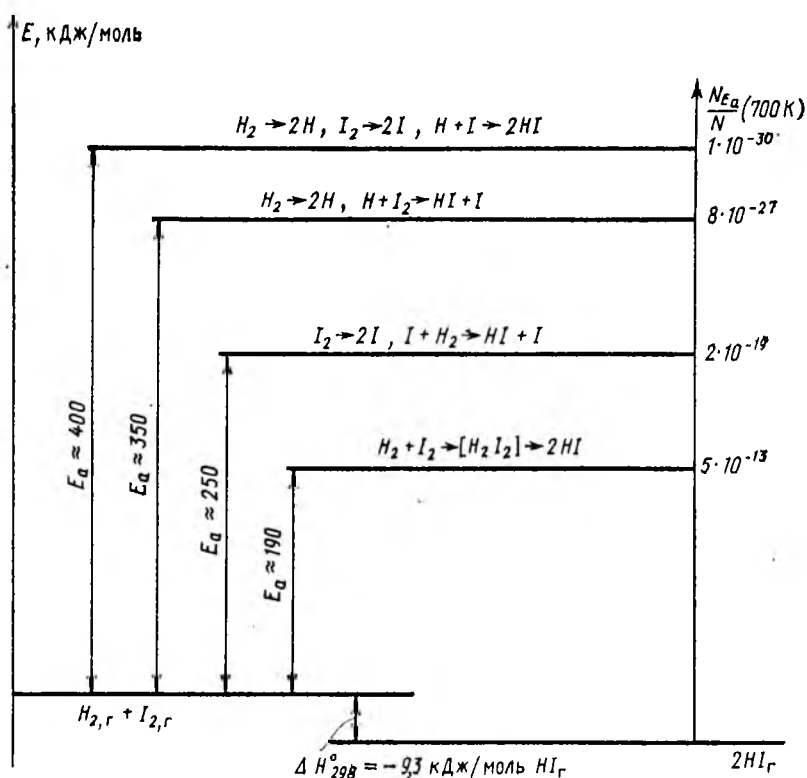
В табл. 10.2 приведены энергии активации некоторых реакций. Очевидно, что энергия активации зависит от пути, по которому идет химическая реакция, так как на разных путях реализуются различные промежуточные состояния — активированные комплексы различного состава и строения. Рис. 10.6 иллюстрирует сказанное на примере реакции взаимодействия водорода с йодом. Так как в реакционной смеси имеются молекулы с любыми энергиями, то процесс идет одновременно по всем мыслимым путям. Однако практически следует рассматривать лишь путь с наименьшей энергией активации, так как с ее увеличением доля реагирующих молекул быстро падает (см. табл. 10.1). И даже теоретически не имеет смысла рассматривать пути, на которых доля активных молекул меньше числа, обратного числу Авогадро, т. е. 10^{-24} .

Более наглядно температурную зависимость скорости реакции можно представить с помощью температурного коэффициента реакции Вант-Гоффа, показывающего, во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры на 10° :

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_1 - T_2}{10}} \quad (10.11)$$

Здесь k_{T_1} и k_{T_2} — константы скорости некоторой реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно, γ — коэффициент Вант-Гоффа. Правило Вант-Гоффа, предложенное им в 1884 г., гласит, что с повышением температуры на 10° скорость реакции возрастает в 2—4 раза, т. е. коэффициент γ равен 2—4. Установленное на

опыте это правило имеет ограниченное применение, фактически лишь к реакциям, идущим при температурах, близких к комнатным. Как видно из табл. 10.3, γ сильно зависит и от энергии ак-



10.6. Различные пути реакции $H_2 + I_2 = 2HI$

тивации, и от рассматриваемого интервала температур. Видно, что правило Вант-Гоффа справедливо лишь для средних значений энергий активации, именно от 100 до 200 кДж/моль; при малых

Таблица 10.3

Коэффициент Вант-Гоффа

Температурный интервал, К	E_a , кДж/моль					
	5	50	100	150	200	400
300—600	1,04	1,39	1,95	2,72	3,86	15,5
1500—2000	1,05	1,12	1,04	1,06	1,08	1,18

E_a температурная зависимость скорости слаба ($\gamma < 2$), а при больших E_a скорость реакции зависит от температуры очень сильно ($\gamma > 4$). При повышении температуры коэффициент Вант-Гоффа уменьшается, приближаясь к 1.

Специфика взаимодействия веществ, т. е. влияние природы реагентов, в соответствии с уравнением (10.5) проявляется в величинах ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger . Влияние величины первой на константу скорости реакции мы рассмотрели. Вторая имеет не менее важное значение. Энтропия активированного комплекса в соответствии с уравнением $S^\ddagger = k \ln W^\ddagger$ (гл. 8) определяется числом возможных его состояний, с помощью которых он реализуется. Сюда входят и различные допустимые пространственные конфигурации ядер и электронов в комплексе, и допустимые взаимные ориентации его составных частей (исходных и конечных), и допустимые распределения энергии по различным связям, что особенно важно в случае участия в реакциях больших молекул, в частности ферментов. Чем больше допустимых состояний, тем больше S^\ddagger и тем больше (алгебраически) энтропия активации ΔS^\ddagger , представляющая собой разность энтропий активированного комплекса и исходных веществ. Поэтому энтропия активации может быть как положительной, так и отрицательной величиной. В любом случае ее вклад велик (экспоненциальная зависимость) в величину константы скорости. В табл. 10.4 приведены некоторые примеры.

Таблица 10.4

Энергия активации и скорость реакции разложения муравьиной кислоты на различных катализаторах при 300° С

Катализатор	E_a , кДж/моль	Относительное число активных молекул	Относительная скорость (эксперимент)
Стекло	102,5	1,0	1
Золото	98,3	2,4	40
Серебро	129,7	0,003	40
Платина	92,0	9,1	2000
Родий	104,5	0,7	10000

И ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , следовательно и ΔG^\ddagger , зависят от пути реакции, так как на разных путях реализуются различные активированные комплексы. Множитель $\exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$ (уравнение (10.5)) и определяет в основном, по какому пути идет реакция. Чем меньше ΔG^\ddagger (напомним, что всегда $\Delta G^\ddagger > 0$), тем больше этот множитель, тем больше константа скорости реакции именно на данном пути. Роль катализатора (и ингибитора) и состоит в изменении пути реакции.

§ 6. КАТАЛИЗ

Химическая реакция — сложный процесс, в котором могут принимать участие не только вещества-реагенты (они входят в стехиометрическое уравнение реакции), но и другие присутствующие в системе вещества. Последние *всегда* имеются или в виде примесей, или в качестве растворителя, или в виде материала сосуда, ограничивающего реакционную систему, или, наконец, будучи специально введенными. Если они заметно изменяют скорость реакции, то их называют *катализаторами*. Таким образом, катализ — изменение скорости реакции нестехиометрическими (т. е. не описываемыми стехиометрическим уравнением) веществами-катализаторами — должен считаться универсальным явлением.

Если скорость реакции не лимитируется скоростью подвода реагентов в реакционную зону, что часто имеет место в гетерогенных реакциях (см. § 7), то роль катализатора заключается в снижении активационного барьера, в уменьшении свободной энергии активации ΔG^\ddagger . Последняя, как это ясно из рис. 10.4 и 10.6, определяется свойствами промежуточных соединений, образующихся в ходе реакции: чем меньше величина их свободной энергии (G_2 на рис. 10.4), тем больше доля «активных» молекул или других реагирующих частиц (см. табл. 10.1), тем выше скорость реакции.

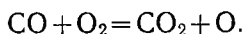
Таким образом, рассматривая механизм каталитического действия, необходимо выяснить, какие промежуточные соединения с участием катализатора могут образоваться. В этом отношении катализ принято подразделять на следующие типы:

а) *гомогенный*, когда реакционная смесь и катализатор находятся или в жидком, или в газообразном состоянии;

б) *гетерогенный*, когда катализатор находится в виде твердого вещества, а реагирующие соединения в жидком растворе или газообразной смеси; это наиболее распространенный вид катализа, осуществляемый на границе раздела фаз;

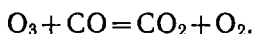
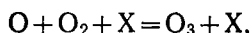
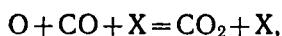
в) *ферментативный*, когда катализатором служат сложные белковые образования; он может быть как гомогенным, так и гетерогенным, но из-за специфических особенностей действий ферментов его выделяют в самостоятельный тип катализа.

Примером гомогенного катализа в газовой фазе может служить реакция окисления оксида углерода (II) в присутствии паров воды. Сухая смесь CO и O₂ реагирует по схеме

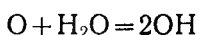


Образовавшийся атом кислорода вступает в реакции, ведущие к обрыву цепи (см. след. параграф)⁹:

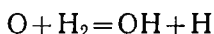
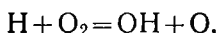
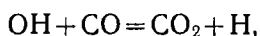
⁹ В § 3 отмечалось, что бимолекулярные реакции соединения невозможны, необходима третья частица для уноса выделившейся энергии; она и обозначена здесь X.



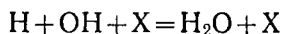
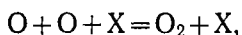
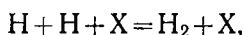
Таким образом, в системе $CO + O_2$ вероятность гибели активной частицы (атома O) преобладает над вероятностью продолжения цепи. Если же в реакционную смесь добавить некоторое количество паров H_2O , то в результате реакции



появляются две активные частицы, два радикала, легко дающие разветвленные цепи:

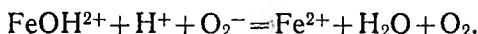
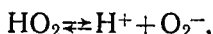
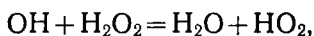
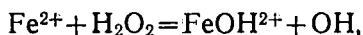


и т. д. Обрыв цепей по реакциям

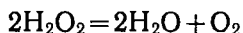


происходит редко из-за малой концентрации в системе частиц H , O и OH . В результате последней реакции регенерируется катализатор — вода, небольшое количество которой значительно ускоряет процесс.

Известен механизм каталитического действия ионов железа (II) на распад находящегося в водном растворе пероксида водорода. Кроме пути, описанного в § 3, эта реакция может идти и так:

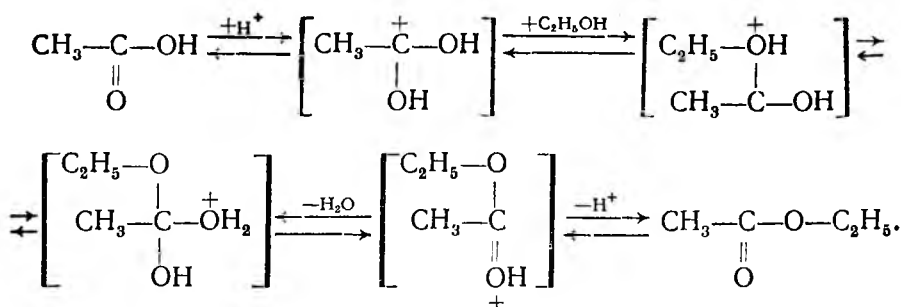


Просуммировав левые и правые части приведенных уравнений, получим



— уравнение разложения пероксида водорода; ионы Fe^{2+} , очевидно, служили катализатором.

Особенно распространен в водных растворах кислотно-основной катализ. Пример — реакция этанола с уксусной кислотой с образованием сложного эфира, катализируемая кислотами:



Отметим обратимость всех стадий приведенного процесса. Это говорит о том, что кислота катализирует и обратный процесс гидролиза эфира. Направление же реакции определяется относительными количествами веществ в реакционной смеси и может быть изменено удалением какого-либо из них из сферы реакции.

При гетерогенном катализе реакция происходит на поверхности раздела фаз, причем решающую роль играет строение поверхности твердого вещества-катализатора. В первую очередь она должна быть большой, чтобы обеспечивать достаточную величину реакционной зоны. Поэтому твердый катализатор стремится приготовить как можно в более раздробленном состоянии. В то же время использование пылевидного материала непригодно по технологическим соображениям. И в качестве катализаторов применяются или высокопористые вещества (например, активированный уголь — уголь, приготовленный путем пиролиза из природного угля или чаще древесины, кости, так, что в нем сохраняется жесткий углеродный скелет, пронизанный большим числом пор; силикагель — диоксид кремния, изготовленный осторожным обезвоживанием кремниевой кислоты, так что в нем сохраняется кремнекислородный скелет; так называемый никель Ренея, получаемый обработкой щелочью никель-алюминиевого сплава, при которой растворяется алюминий и остается компактный, но содержащий большой объем пор никель, и т. д.), или вещества, нанесенные на высокопористые носители (медь на угле, палладий на асбесте и др.).

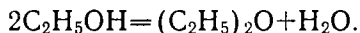
Поверхность таких катализаторов составляет сотни квадратных метров на 1 г вещества. Они обладают поэтому повышенным запасом энергии (см. след. гл.) и вследствие этого повышенной химической активностью. Компоненты реакционной системы адсорбируются на поверхности катализатора, образуя непрочные поверхностные соединения; в этих соединениях происходит ослабление химических связей внутри адсорбированных частиц, следовательно, они легче вступают в химические реакции, так как энергия активации (свободная энергия образования активированного комплекса) понижается, и скорость реакции увеличивается.

В настоящее время отсутствует общая теория гетерогенного катализа. Тем не менее довольно очевидными представляются следующие два обстоятельства¹⁰. Во-первых, твердая поверхность будет оказывать каталитическое действие в том случае, если расстояния между атомами в реагирующей группировке молекулы определенным образом соответствуют межатомным расстояниям в кристаллической решетке катализатора. Во-вторых, энергия связи атомов реагирующей группировки с поверхностными атомами должна быть не слишком слабой и не слишком прочной, ибо в первом случае не произойдет надлежащего ослабления связей в реакционной группе, а во втором — не произойдет десорбции продуктов реакции с поверхности катализатора, и последняя будет «отравлена».

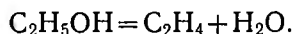
Несмотря на отсутствие теории, богатый экспериментальный материал, накопленный в области изучения и применения каталитических процессов, позволяет делать очень полезные обобщения. Например, известно, что реакции гидрирования и дегидрирования катализируются металлами, хорошо растворяющими водород, переводя его при этом в атомарное состояние (Ni, Pt, Pd и др.); реакции, в которых участвует кислород, ускоряются кислородными соединениями с большим его содержанием (MnO₂, PbO₂, V₂O₅ и др.); реакции гидратации и дегидратации чувствительны к присутствию гидрофильных веществ (высокопористые фарфор, силикагель, алюмосиликаты и др.) и т. п.

Роль катализатора не сводится только к ускорению реакции. Уже неоднократно указывалось, что большинство химических реакций, особенно это относится к тем, в которых участвуют вещества сложного состава, проходит через много стадий, в реакционной смеси одновременно идет несколько реакций. Катализатор, снижая ΔG^\ddagger на одном из путей, может привести к преимущественному получению определенных продуктов. Очевидно, другой катализатор при взаимодействии с теми же веществами образует другие промежуточные соединения, т. е. изменяет скорость другой реакции, в результате получают другие продукты. Например, при гетерогенно-каталитических превращениях этанола могут происходить следующие реакции в зависимости от температуры и катализатора:

При 250° С на окиси алюминия



При 350° С на той же окиси алюминия



При 200° С на активной меди



¹⁰ Это основные (схематично) положения мультиплетной теории катализа, разработанной академиком А. А. Баландиным (1928).

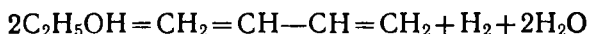
При той же температуре, но с другим медным катализатором



и параллельно

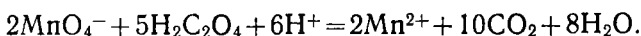


На цинк-хромовых катализаторах



и т. д. Эта способность катализатора изменять направление процесса, путь реакции имеет не менее важное значение, чем просто ускорение реакции.

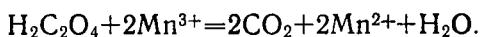
Иногда каталитическое действие оказывает один из продуктов реакции, так что по мере его накопления скорость реакции возрастает и лишь после значительного расхода исходных веществ начинает уменьшаться. Такие реакции называются *автокаталитическими*, а само явление *автокатализом*. Пример гомогенной автокаталитической реакции — взаимодействие перманганата калия со щавелевой кислотой:



Первой, лимитирующей стадией этой реакции служит следующая:



Образовавшийся ион Mn^{3+} окисляет щавелевую кислоту:



Катализируют эту реакцию образующиеся в ней ионы Mn^{2+} .

Особенно активными катализаторами являются *ферменты*, которые обеспечивают протекание химических реакций при невысоких температурах живых организмов. Если сравнивать известные нам неорганические катализаторы с ферментами, то прежде всего поражает колоссальная каталитическая активность последних. Например, 1 моль алкогольдегидрогеназы за 1 с при комнатной температуре превращает в уксусный альдегид 720 моль этанола, в то время как промышленные катализаторы того же процесса (медь) при $200^\circ C$ за 1 с превращают 0,1—1,0 моль спирта на 1 моль катализатора (см. также табл. 10.2).

Особенностью молекул ферментов, представляющих собой сложные высокомолекулярные белковые молекулы, является то, что участвует в реакции (образует активный центр) лишь небольшая часть молекулы. Например, полипептидная цепь лизоцима, участвующего в расщеплении аминокислот, состоит из 129 аминокислотных остатков, но только два из них — глутаминовая и аспарагиновая кислоты — участвуют в реакции. В этом заключа-

ется, возможно, объяснение высокой активности ферментов при невысоких температурах. В большой молекуле, содержащей много связей, значительно больше вероятность того, что некоторая часть молекулы обладает энергией, превосходящей среднюю, обусловленную окружающей температурой. Так как белок обладает очень сложной и определенным образом организованной структурой, вполне возможно, что эта избыточная энергия в конце концов передается субстрату и локализуется в том месте, где находится разрываемая связь.

Говоря об ускоряющем действии катализатора, часто имеют в виду лишь понижение аррениусовской энергии активации E_a (например, табл. 10.2). Однако часто не менее важную роль, а иногда решающую, играет изменение энтропии активации ΔS^\ddagger , т. е. изменение (уменьшение) катализатором предэкспоненциального множителя k_0 в уравнении Аррениуса (10.7). В табл. 10.4 видно, что в приведенном примере основным фактором, изменяющим скорость, служит не E_a , а энтропийный член $e^{\Delta S^\ddagger/R}$.

Роль катализа в современной промышленной химии огромна. Достаточно указать, что свыше 90% химической продукции получается в реакциях, где используется катализ.

В заключение рассказа о катализе отметим, что катализатор, изменяя путь реакции, не может влиять на состояние равновесия. Действительно, с термодинамических позиций состояние равновесия, константа равновесия, определяется изменением свободной энергии при прохождении реакции (уравнение (9.5)), т. е. определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Это наглядно демонстрирует рис. 10.4: $\Delta G = G_3 - G_1$ и не зависит от G_2 — свободной энергии промежуточного состояния, которое соответствует промежуточному соединению с участием катализатора.

Сказанное справедливо, если катализатор в результате реакции не изменяется. На самом деле при очень строгом рассмотрении, особенно в случае гетерогенного катализа, это не так. Катализатор меняется. Например, может измениться его дисперсность, что влечет за собой изменение энергетического состояния (см. § 1 след. гл.); может измениться строение поверхности; может, наконец, измениться его химический состав за счет поглощения некоторых веществ из окружающей среды, что сопровождается отравлением или, реже, разработкой катализатора. Обычно вклад таких изменений в общую энергетику (термодинамику) химического процесса пренебрежимо мал, и его практически никогда не учитывают. Однако, как говорилось в § 4 гл. 1, именно изменение катализатора могло бы лежать в основе предбиологической эволюции химической формы движения материи.

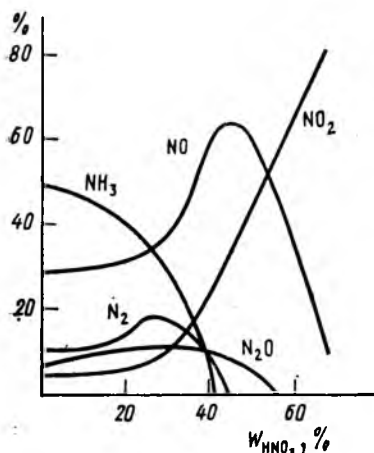
§ 7. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

В предыдущих параграфах неоднократно говорилось о сложности многих реакций, под которой подразумевается одновременное протекание в реакционной смеси многих простых, элементарных реакций, что сопровождается и образованием промежуточных, часто неустойчивых веществ, исчезающих после окончания процесса (в так называемых *последовательных* реакциях), и образованием различных продуктов реакции (в *параллельных* реакциях).

В § 3 был приведен пример последовательной реакции $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$, которая осуществляется в две элементарные стадии с образованием в качестве промежуточного соединения радикала OH .

Но в этой же реакционной смеси идет и другая реакция — разложения H_2O_2 (§ 6), которая, во-первых, сама состоит из нескольких последовательных стадий с появлением в качестве промежуточных следующих ионов и радикалов: FeOH^{2+} , OH , HO_2 , H^+ , O_2^- , и, во-вторых, является параллельной по отношению к реакции окисления железа (II). Отметим, что в указанной смеси идут и другие реакции.

Ярким примером протекания параллельных реакций может служить взаимодействие металлов с азотной кислотой. Рис. 10.7 иллюстрирует сказанное и одновременно показывает условность рассуждений о продуктах реакции азотной кислоты с металлами: всегда образуется смесь таких продуктов восстановления кислоты, и лишь в не-



10.7. Состав продуктов восстановления азотной кислоты железом в зависимости от концентрации кислоты

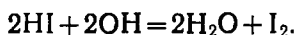
которых случаях можно сказать о наличии преимущественного пути.

В случае последовательных реакций скорость превращения исходных веществ, очевидно, определяется самой медленной стадией, в случае параллельных — самой быстрой. Это следует учитывать при попытках управления скоростью реакции: направлять усилия на изменение лимитирующей стадии.

Особый интерес представляют широко распространенные *сопряженные* реакции, когда в некоторой смеси веществ самопроизвольно протекающая химическая реакция вызывает (индуцирует) протекание в этой же системе другой химической реакции, не осуществляющейся в отсутствие первой. Это явление сопряжения

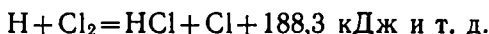
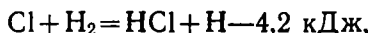
может наблюдаться только в случае сложных (не элементарных) реакций, если они обе проходят через общие промежуточные активные частицы.

Так, в водном растворе йодоводород не окисляется пероксидом водорода. Однако прибавление в раствор соли железа (II), которое пероксидом окисляется, вызывает окисление и HI благодаря его взаимодействию с образующимися в качестве промежуточных частиц радикалами OH (см. выше):

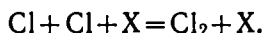
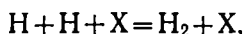
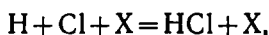


«Огромное большинство реакций при ближайшем рассмотрении являются *цепными* реакциями»¹¹. Мы ограничимся двумя примерами, представляющими два типа таких реакций: с неразветвленной и разветвленной цепями.

В первом случае в каждом элементарном акте исчезает одна и образуется одна же активная частица (атом, радикал), которая может продолжить цепь. Это происходит, например, при взаимодействии водорода с хлором. Для начала реакции необходима диссоциация молекулы хлора (это может осуществиться под действием света с длиной волны меньше 550 нм: $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}$), и образовавшиеся при этом атомы начинают цепь:



Высокая скорость процесса обусловлена малыми энергиями активации этих реакций: 25 и 8 кДж/моль соответственно, а его непрерывность — большой экзотермичностью второго звена цепи, так что для протекания реакции необходима первоначальная диссоциация лишь очень небольшого числа молекул Cl_2 . Обрыв цепи в данном случае, очевидно, возможен при столкновении двух активных частиц (в присутствии, естественно, третьей):

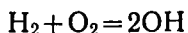


Однако эти столкновения редки из-за в общем-то малой концентрации активных частиц-атомов и тримолекулярности элементарных реакций, так что цепи достигают большой длины, состоят из большого числа звеньев. В данном случае на каждую первоначально продиссоциировавшую молекулу Cl_2 образуется в среднем около 100 тыс. молекул HCl.

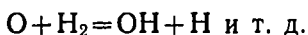
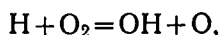
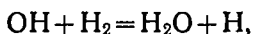
¹¹ Академик Н. Н. Семенов — один из основоположников учения о цепных реакциях.

Важным примером неразветвленных цепных реакций служат реакции полимеризации.

В предыдущем параграфе уже рассматривалась каталитическая цепная реакция окисления CO в присутствии H₂O с разветвленной цепью. По такому же механизму реагируют и водород с кислородом, образуя воду. Начало разветвленной цепи дает бимолекулярная реакция



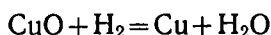
с энергией активации около 190 кДж/моль. Такая высокая энергия активации (см. табл. 10.1) требует для начала реакции высокой температуры — поджигания. После этого цепь разветвляется по схемам:



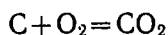
Как видно из приведенных схем, число активных участников реакции (OH, H, O) последовательно возрастает, вследствие чего процесс протекает с самоускорением. Это характерно для разветвленных цепных реакций в отличие от неразветвленных.

§ 8. ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Если реагирующие вещества представляют собой разные фазы (например, в реакции

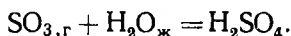
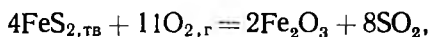


имеет место взаимодействие *твердого* оксида меди с *газообразным* водородом) или являются компонентами разных фаз (например, в реакции

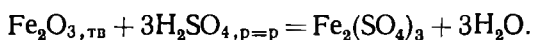


С может входить в состав твердого угля и O₂ — газообразного воздуха), то реакция осуществляется на границе раздела, соприкосновения фаз. Такие химические процессы называются гетерогенными и широко распространены в химической практике. Вот несколько примеров реакций с участием различных фаз, используемых в промышленности.

В производстве серной кислоты:



Для удаления окалины с железных изделий:



В производстве твердых материалов:

$$2W_{\text{тв}} + C_{\text{тв}} = W_2C.$$

Очевидно, что число примеров можно умножить.

В *гомогенных* системах реакция идет во всем реакционном объеме, так как мы называем гомогенной именно систему, имеющую одинаковый химический состав во всех ее участках. В *гетерогенных* системах химический состав фаз различен, и реакция осуществляется на границе раздела фаз. Поэтому кинетика взаимодействия определяется не только кинетикой собственно химической реакции — кинетикой образования нового вещества, но и скоростью транспорта реагентов в зону реакции и сквозь зону. Этот транспорт осуществляется путем *диффузии* вещества как внутри объема контактирующих фаз, так и сквозь слой образующегося вещества.

Диффузия реагентов, таким образом, играет важную роль в гетерогенных процессах. Диффузия¹² — движение частиц среды (молекул, атомов, ионов, коллоидных частиц и т. п.), приводящее к переносу вещества и выравниванию концентраций (вернее, активностей) частиц данного сорта в рассматриваемой системе. Тем самым движущей силой диффузии служит разность активностей компонентов системы в разных ее частях. В результате гетерогенной реакции, протекающей в некотором месте реакционной среды, активности исходных компонентов-реагентов здесь уменьшаются, чем и вызывается направленный поток вещества в зону реакции. Одновременно происходит противоположный процесс удаления продуктов реакции из зоны взаимодействия. Оба эти потока осуществляются диффузионным путем.

В отсутствие макроскопического движения среды (например, конвекции, специального перемешивания, потока) диффузия определяется тепловым движением частиц; последнее особенно существенно в случае участия в реакции твердого вещества. Действительно, принудительный подвод (и отвод) вещества в зону реакции возможен воздействием на газовую или жидкую фазу (путем перемешивания, создания потока и т. п.) и невозможен в случае твердой фазы. В любом случае, если необходимо ускорить реакцию, стремятся уменьшить протяженность диффузионных путей с помощью измельчения реагирующих веществ, следовательно, увеличением поверхности контакта.

Еще раз подчеркнем, что чаще всего диффузия является лимитирующей стадией процесса взаимодействия в случае твердых реагентов или продуктов реакции, так как в жидкой и особенно газообразной фазе ее скорость относительно велика. Отношение скоростей диффузии в газовой, жидкой и твердой фазах равно (с точностью до нескольких порядков в зависимости от температуры) $10^{(6-19)} : 10^{(4-5)} : 1$. Скорость диффузии в твердом теле чрезвычайно сильно зависит от температуры. Приведенный интервал

¹² Лат. «диффузно» — распространение, растекание.

значений относится к температурам от близких к температуре плавления до столь низкой, когда диффузия перестает наблюдаться экспериментально.

В настоящее время не существует общепринятой теории, способной количественно описать механизм гетерогенных процессов, идущих с участием конденсированных фаз. Даже для таких широко используемых и на первый взгляд простых гетерогенных процессов, как горение угля, металлов (выступающих как компоненты ракетных топлив), не установлены закономерности, позволяющие строго описать все стадии указанных процессов.

Реальные гетерогенные взаимодействия, как правило, включают несколько параллельных и последовательных реакций. Если сюда прибавить необходимость учета механизма и скорости массопереноса вещества, станет понятным вышесказанное. На практике поэтому используют различные типы эмпирических, т. е. обоснованных экспериментом, но не имеющих строгой теоретической базы, уравнений.

В качестве примера, два уравнения. Уравнение Яндера для реакций взаимодействия твердых веществ между собой:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = kCD\tau/R^3,$$

где α — степень превращения вещества в продукт реакции; k — константа, имеющая смысл константы скорости реакции, т. е. зависит от природы реагирующих веществ и температуры; C — концентрация диффундирующего вещества на внешней поверхности слоя продукта реакции; D — коэффициент диффузии¹³ этого вещества в этом слое; τ — время; R — начальный радиус зерен вещества, покрываемого продуктами реакции.

Уравнение Ерофеева для реакций термического разложения

$$\alpha = 1 \exp(-k\tau^n),$$

α , k , τ — обозначают то же, что и в уравнении Яндера, и n — эмпирическая константа.

¹³ Скорость диффузии пропорциональна градиенту концентрации (активности) диффундирующего вещества. Коэффициент пропорциональности называется коэффициентом диффузии.

РАСТВОРЫ

§ 1. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

В § 4 гл. 3 уже отмечалось, что существование индивидуальных веществ как таковых невозможно. Всякое вещество обязательно содержит примеси. Действительно, в соответствии с уравнениями (8.4) и (8.5) изменение свободной энергии, т. е. движущая сила процесса переноса вещества из одной фазы в другую

$$\Delta G = RT \ln(a_2/a_1), \quad (11.1)$$

где a_1 и a_2 — активности переносимого вещества в первой и второй фазах соответственно.

Допустим, что до контакта фаза 2 не содержала рассматриваемого вещества. Это значит, что в первый момент контакта фаз его активность в фазе 2 $a_2=0$, $\Delta G=-\infty$, т. е. движущая сила процесса проникновения данного вещества в первоначально свободную от него фазу бесконечно велика, что, очевидно, обеспечивает это проникновение. Наоборот, если мы захотим полностью очистить вторую фазу от какого-либо вещества-примеси, то по мере понижения его содержания, т. е. уменьшения a_2 , необходимая затрата энергии будет неограниченно возрастать, что делает невозможной полную очистку.

Следовательно, любой изучаемый химиками вещественный объект представляет собой многокомпонентную систему. При этом *компонентом* будем называть химическое вещество, которое может быть выделено из данной системы и количество которого можно менять (хотя бы в некоторых пределах) независимо от других. Гомогенная многокомпонентная система называется раствором.

Из вышесказанного следует, что любая гомогенная система — это многокомпонентная система, т. е. раствор. Однако на практике рассматривают и однокомпонентные системы, когда имеющиеся примеси не влияют в пределах точности описания системы или эксперимента на изучаемое свойство, аналогично тому, как многие вещества считаются веществами постоянного состава, когда область их гомогенности невелика и изменения состава не сказываются на измеряемых свойствах.

При описании растворов часто пользуются понятиями «растворитель» и «растворенное вещество».

Если образующие раствор вещества имеют одинаковое строение и близкую природу химических связей (два газа при не очень высоких давлениях; две жидкости, например $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$; два твердых вещества с одинаковыми кристаллическими решетками и атомами или ионами, различающимися по размеру

меньше чем на $\sim 15\%$, например Cu—Ni, NaNO_3 — CaCO_3), то они могут неограниченно растворяться друг в друге (говорят, что они образуют непрерывный ряд растворов). В этом случае разделение компонентов на растворитель и растворенное вещество не имеет физического смысла. Правда, если количество одного из компонентов много больше, чем остальных, его и называют растворителем; если в образовании такого раствора принимает участие вода, то растворителем часто называют именно ее.

В значительно более частом случае ограниченной взаимной растворимости веществ растворителем служит тот компонент, структуру которого сохраняет раствор. Так, при 20°C в системе H_2O — NaCl при содержании менее $26,4\%$ NaCl (это концентрация насыщенного раствора) растворитель — вода; в системе H_2O — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, содержащей (при 20°C) меньше $6,89\%$ эфира, растворитель — вода, а при его содержании больше $98,64\%$ — эфир (между указанными концентрациями эфира система представляет собой двухслойную жидкость: верхний слой — раствор воды в эфире и нижний — раствор эфира в воде); в системе Cu—Zn при 600°C в меди как растворителе растворяется до 37% цинка и твердый раствор имеет структуру меди — границентрированную кубическую решетку, и одновременно в цинке как растворителе растворяется до 11% меди с образованием твердого раствора с кристаллической решеткой цинка — гексагональной решеткой. Формально в подобных системах с ограниченной растворимостью растворитель можно определить как тот компонент, при прибавлении которого не может образоваться насыщенный раствор. В этом легко убедиться, рассматривая вышеприведенные примеры.

Говоря о растворимости веществ, необходимо дать соответствующие определения.

Растворимостью некоторого вещества называется его концентрация в насыщенном растворе. Чаще всего она задается как число граммов растворенного вещества в насыщенном растворе, приходящееся на 100 г растворителя, — так называемый *коэффициент растворимости*. Однако могут быть использованы и любые другие способы выражения концентрации (см. § 2 наст. гл.).

Насыщенным называется раствор, находящийся в *равновесии* с растворенным веществом. Иными словами, насыщенный раствор может существовать только в *гетерогенной* равновесной системе, одной из фаз которой служит растворенное вещество. Это может быть, водный раствор аммиака, находящийся в равновесии с газообразным аммиаком; или водный раствор поваренной соли, находящийся в равновесии с твердым хлоридом натрия; или в системах с ограниченной, но заметной взаимной растворимостью, два находящиеся в контакте раствора на основе каждого из компонентов, как в случае системы эфир—вода или медь—цинк и т. д. При отсутствии равновесия (отсутствии растворенного вещества в отдельной фазе, или невозможности обмена веществом между фазами из-за отсутствия контакта или слишком медленной

скорости переноса — малой скорости диффузии при данной температуре, что имеет особое значение для твердых растворов и т. д.) раствор может быть пересыщенным, т. е. содержать вещества больше, чем насыщенный, или ненасыщенным, т. е. содержать растворенного вещества меньше, чем насыщенный.

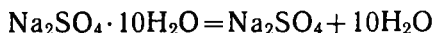
Таким образом, растворимость определяется состоянием равновесия в системе. Поэтому на ее величину влияют все факторы, смещающие равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье (см. § 5 гл. 9). Если образование раствора сопровождается заметным изменением объема, то на взаимную растворимость оказывает влияние изменение давления; так, повышение давления значительно увеличивает растворимость газов в жидких и твердых телах: по закону Генри—Дальтона растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению. Табл. 11.1 иллюстри-

Таблица 11.1
Растворимость H_2 и CO_2 в воде при $20^\circ C$

Давление, атм	1	25	30	35	40	45	50
Объем газа (н. у.), растворенного в одном объеме воды	H_2	0,02	0,45				0,98
	CO_2	0,88	16,3	18,2	20,1	22,0	23,9

рует сказанное, указывая одновременно на приближенность закона Генри—Дальтона при высоких давлениях.

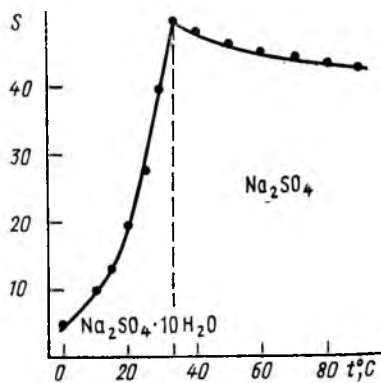
Если образование раствора сопровождается значительным тепловым эффектом, то на растворимость заметное влияние оказывает температура. На рис. 11.1 показана температурная зависимость растворимости в воде сульфата натрия. Процесс растворения кристаллогидрата эндотермичен ($\Delta H \approx 78$ кДж/моль соли), и его растворимость с повышением температуры увеличивается. В то же время при растворении безводной соли $\Delta H \approx -1$ кДж/моль соли, и ее растворимость с повышением температуры уменьшается. Излом кривой при $32,4^\circ C$ соответствует процессу дегидратации



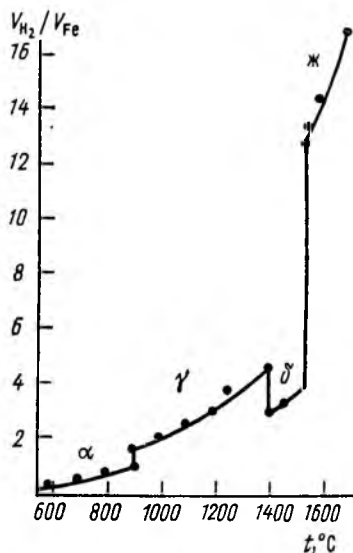
и, следовательно, изменению состава фазы, равновесной с раствором. Отметим, что температурная зависимость растворимости выражена тем сильнее, чем больше тепловой эффект ($|\Delta H|$): в данном примере растворимость кристаллогидрата значительно сильнее зависит от температуры, чем безводной соли.

Величина взаимной растворимости веществ в первую очередь определяется их химической природой. Большое влияние оказывает агрегатное состояние вещества-растворителя, а также внешние условия (температура, давление). Качественно рассмотрим образование растворов в распространенных системах.

1. Газ в газе. Газообразное состояние вещества характеризуется малым взаимодействием между его частицами и большими расстояниями между ними. Поэтому газы смешиваются в любых отношениях. При очень высоких давлениях, когда плотность газа приближается к плотности жидкости и газ нельзя считать идеальным даже приближенно, может наблюдаться ограниченная растворимость.



11.1. Температурная зависимость растворимости s (г $\text{Na}_2\text{SO}_4/100$ г H_2O) сульфата натрия в воде



11.2. Температурная зависимость растворимости водорода в железе (объемов водорода в 1 объеме железа при данной температуре)

2. Газ в жидкости. Здесь (впрочем, как и в любых других системах) можно выделить два типа систем: с образованием химических соединений и с их отсутствием. В первом случае (например, системы $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{HCl—H}_2\text{O}$) растворимость газов существенно выше, чем во втором ($\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{—H}_2\text{O}$). В табл. 11.2 приведены примеры, которые показывают также быстрое падение растворимости газа в жидкости с повышением температуры, так как процесс растворения всех газов в жидкостях экзотермичен, за исключением растворения простых газов в металлах, которое сопровождается их диссоциацией на атомы (рис. 11.2).

3. Газ в твердом. Особое значение для практики имеют подобные системы с участием металлов. Растворение газа в металле сопровождается деформацией кристаллической решетки металла и часто диссоциацией газообразных молекул на атомы. Оба эти

Растворимость некоторых газов в воде при давлении
1 атм (объемов газа при н. у. в 1 объеме воды)

Газ	Температура, °С				
	0	10	20	50	100
N ₂	0,0235	0,0186	0,0154	0,0109	0,0095
O ₂	0,0489	0,0380	0,0310	0,0209	0,0172
CO ₂	1,713	1,194	0,878	0,436	
HCl	507	474	442	362	
NH ₃	1150	890	690	300	95

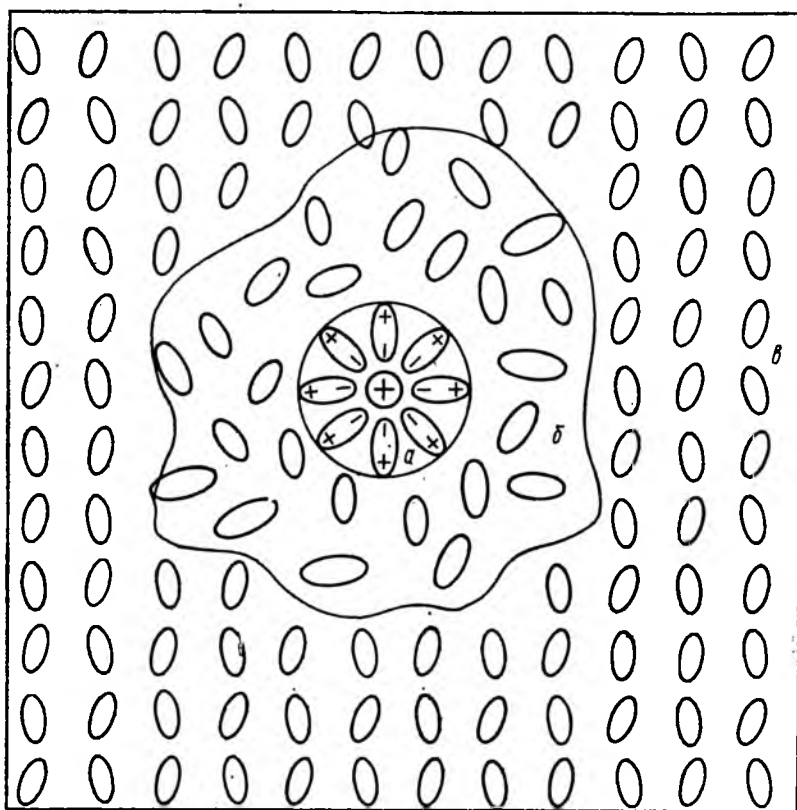
процесса эндотермичны, и потому при повышении температуры, как правило, растворимость газов в металлах повышается. В качестве примера — температурная зависимость растворимости водорода в железе (рис. 11.2). На приведенной кривой наблюдаются 4 участка, соответствующие трем полиморфным (аллотропным) модификациям твердого железа и жидкому железу. Видно резкое увеличение растворимости водорода при плавлении металла. Это общее правило: жидкость как растворитель значительно эффективнее твердого; эффект обусловлен отсутствием энергетических затрат на искажение кристаллической решетки твердого тела при растворении в нем другого вещества.

С растворимостью газов в твердых металлах, особенно при повышенных температурах и давлениях, связана их газопроницаемость, что приходится учитывать при изготовлении соответствующих аппаратов. Известно негативное влияние водорода на железные сплавы — так называемое водородное охрупчивание стали.

4. Жидкое и твердое в жидком. Эти системы наиболее часто встречаются и рассматриваются. Они имеют особое значение в природе, обеспечивая достаточно быстрое протекание многих геохимических и всех биологических процессов; они широко применяются в практике. Особенностью таких систем является совмещение двух важных для течения химической реакции характеристик: высокой концентрации вещества, характерной для конденсированных систем, что обуславливает большую мощность процесса, и высокой подвижности компонентов, что обеспечивает большую скорость процесса.

При образовании жидкого раствора происходит не только очевидное изменение растворяемого вещества, но изменяется и растворитель. Строение жидкого раствора в общем виде можно представить как равновесную систему, состоящую из трех основных зон, как показано схематически на рис. 11.3 на примере состояния некоторого катиона в полярном растворителе. Каждая зона характеризуется своими структурными особенностями, а между зонами происходит непрерывный обмен.

Свойства очень разбавленных растворов определяются структурой растворителя (зона *в*), и поэтому свойства такого раствора, зависящие от концентрации, мало зависят от природы растворенного вещества. Специфика проявляется в более концентрированных растворах, в которых существенная доля объема приходится



11.3. Катион в полярном растворителе. *а* — зона сольватированного иона, *б* — зона деструктурированного растворителя, *в* — структура растворителя

на вторую и особенно первую зоны. Строение последней (зона *а*) определяется свойствами растворенной частицы (иона, молекулы), спецификой ее взаимодействия с растворителем. Зона *б* — зона деструктурированного растворителя; ее существование — следствие существования зон *а* и *в* с разной структурой и обмена между ними. Растворитель в этой зоне не имеет ни собственной структуры, ни структуры зоны *а*. Эта зона находится как бы вне системы структурных связей, отсюда ее название.

Образование зоны *a* сопровождается выделением энергии (энергия сольватации, в случае растворителя-воды — гидратации), т. е. понижением энтальпии системы; одновременно уменьшается и энтропия вследствие упорядочения в этой области. Образование зоны *b*, так же как и разрыв связей в растворяемом веществе при его растворении, требует затраты энергии; одновременно увеличивается энтропия системы как из-за разрушения структуры растворяемого вещества, так и из-за появления зоны деструктурированного растворителя.

Таким образом, при образовании раствора идут одновременно процессы, сопровождающиеся и увеличением и уменьшением как энтальпии, так и энтропии системы. Суммарное изменение опре-

Таблица 11.3

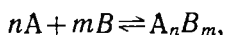
Изменения энтальпии и энтропии при растворении
некоторых веществ

Вещество	CaCl ₂	Ca(ClO ₄) ₂	NH ₄ SCN	CsCl
ΔH^0	<0	<0	>0	>0
ΔS^0	<0	>0	>0	>0

деляется конкретным случаем взаимодействия. В табл. 11.3 приведено несколько примеров.

Образование зоны *a* — это процесс образования сольватов (в случае воды — гидратов), т. е. процесс образования соединений между растворенным веществом и растворителем. В зависимости от природы последних прочность сольватов может сильно отличаться в различных растворах, так что в одних системах сольваты существуют только в растворах, другие из него могут быть выделены. Принципиально важно то, что они образуются, так что раствор должен рассматриваться как сложная равновесная химическая система, образованная растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия. Д. И. Менделеев, разрабатывавший именно такую теорию растворов, дал им следующее определение: «Растворы представляют жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех неопределенных, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал».

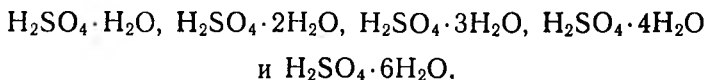
Из-за существования в растворе равновесий типа



где *A* и *B* — молекулы (ионы, атомы) компонентов раствора и *A_nB_m* — сольват, определяемых константой равновесия

$$K = a_{A_nB_m} / a_A^n \cdot a_B^m,$$

в редких случаях можно надеяться выделить соединение A_nB_m в индивидуальном состоянии, так как попытка удаления избытка одного из компонентов, скажем А (назовем его в этом случае растворителем), приводит к уменьшению его активности a_A и смещению равновесия влево, т. е. распаду сольвата. Установить его существование путем выделения из раствора, таким образом, как правило, не удастся. На помощь приходит метод физико-химического анализа, которому посвящена гл. 13. С его помощью было установлено, например, существование в водном растворе серной кислоты следующих соединений:



5. Твердые растворы. В отличие от газообразных и жидких растворов на растворимость в твердом состоянии, дополнительно ко всем прочим ранее рассмотренным факторам, оказывают влияние относительные размеры частиц (атомов, ионов, молекул и др.), из которых построены компоненты раствора.

В случае образования растворов *замещения* в узлах кристаллической решетки растворителя происходит замена его структурных частиц (атомов, ионов, молекул) таковыми растворяемого вещества. Так, при растворении цинка в меди в ее кристаллической решетке некоторые атомы (вернее, ионы) заменяются атомами цинка. Так как размеры замещаемого и замещающего атомов различны (в данном случае атом цинка больше атома меди), кристаллическая решетка искажается; это требует затраты энергии, делает процесс растворения менее термодинамически выгодным, что ведет к понижению растворимости. Как упоминалось выше, для образования непрерывных растворов, т. е. неограниченной взаимной растворимости, разница в размерах атомов (ионов) не должна превышать ~15%. Кроме того, оба вещества, образующие раствор, должны иметь одинаковую кристаллическую структуру, быть изоморфными.

Если атомы-компоненты раствора очень сильно отличаются по размеру, то меньше могут входить в решетку, образованную большими, размещаясь в ее междоузлиях — образуется раствор *внедрения*. К таким растворам относится, например, раствор углерода в железе — сталь.

В заключение параграфа еще раз подчеркнем, что процесс образования раствора, во всяком случае в конденсированном состоянии, т. е. жидком или твердом, это процесс образования нового вещества — раствора, свойства которого отнюдь не сумма свойств компонентов, как это имеет место в механических смесях (см. гл. 12). С этой точки зрения растворение — химический процесс, сопровождающийся исчезновением одних веществ — исходных компонентов и образованием нового вещества — раствора.

§ 2. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

Относительное содержание вещества в растворе называется концентрацией этого вещества. В зависимости от использования данного раствора, в том числе от целей его исследования, применяют различные способы выражения концентрации.

Наиболее распространенной при практическом использовании растворов в технике, быту, лабораторных исследованиях является *массовая доля*, чаще выступающая в виде *процентной концентрации*. Массовой долей w называют отношение массы растворенного вещества m_B к массе раствора m :

$$w = m_B/m;$$

при выражении этой величины в процентах она называется процентной концентрацией. Для последней можно дать и такое определение: процентная концентрация — это число граммов растворенного вещества в 100 г раствора. Так, если в 100 г раствора содержится 40 г H_2SO_4 , то

$$w = 40/100 = 0,4, \text{ или } 40\%.$$

При изучении реакций между растворами удобно, чтобы количества растворенных веществ были пропорциональны объемам растворов. С этой целью широко применяются молярная и нормальная концентрации. *Молярной концентрацией* C вещества B называется отношение количества (числа молей) этого вещества ν_B к объему раствора V , выраженному в литрах

$$C = \nu_B/V,$$

или, что то же, количество вещества B в 1 л раствора.

Так, в 1 л 40%-ной H_2SO_4 плотностью $\rho = 1,307 \text{ г/см}^3$ содержится

$$\nu_{H_2SO_4} = 1000 \cdot 1,307 \cdot 0,4/98 = 5,335 \text{ моль } H_2SO_4,$$

т. е. его молярная концентрация $C = 5,335 \text{ М}$.

Нормальная концентрация — количество моль-эквивалентов вещества в 1 л раствора. В приведенном примере нормальная концентрация серной кислоты

$$C_n = 2C = 10,670 \text{ н.}$$

При взаимодействии растворов одинаковой молярной концентрации отношение их объемов равно отношению стехиометрических коэффициентов в соответствующем уравнении реакции. Если равны нормальные концентрации, то равны объемы взаимодействующих растворов (см. также § 5 гл. 3).

При исследовании или описании свойств растворов, зависящих от числа растворенных частиц (давление пара, температура кипения и т. д.), часто используют *моляльную концентрацию* C_m —

отношение количества растворенного вещества v_B к массе растворителя m_p , выраженной в килограммах, или, что то же, число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя:

$$C_m = v_B / m_p.$$

В вышеприведенном примере

$$C_m = 5,335 / (1,307 \cdot 0,6) = 6,803 \text{ Мл.}$$

Преимуществом моляльной концентрации перед молярной является ее независимость от температуры, так как в нее не входит зависящий от температуры объем раствора. Для малых концентраций, как было показано в § 7 гл. 8, моляльность и молярность практически совпадают.

При изучении растворов, когда не различают растворитель и растворенное вещество, часто применяется *молярная доля* — отношение количества i -го компонента раствора v_i к общему количеству вещества в растворе

$$X_i = v_i / \sum_i v_i,$$

где суммирование производится по всем компонентам раствора.

Очевидно, что $\sum_i X_i = 1$.

В рассматриваемом примере (6,80 моль H_2SO_4 на 1000 г, т. е. $1000/18 = 55,56$ моль H_2O)

$$v_{H_2SO_4} = 6,80, \quad v_{H_2O} = 55,56, \quad \sum_i v_i = 6,80 + 55,56 = 62,38 \text{ и}$$

$$X_{H_2SO_4} = 6,80 / 62,38 = 0,11,$$

$$X_{H_2O} = 55,56 / 62,38 = 0,89.$$

В аналитической химии широко применяется *титр раствора* T — масса растворенного вещества (г) в 1 см³ раствора. В нашем примере титр раствора серной кислоты

$$T = 40(100/1,307) = 0,523.$$

В табл. 11.4 собраны формулы, позволяющие осуществить пересчет одних концентраций в другие. Формулы даны в виде, удобном для применения микрокалькулятора.

§ 3. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. ДАВЛЕНИЕ ПАРА

В этом и следующих параграфах будут рассматриваться лишь свойства растворов, зависящие от концентрации, т. е. от соотношения количеств компонентов безотносительно к их природе. Такие свойства называются коллигативными. При этом ограни-

Концентрация компонента В	Массовая доля, w	Процентная, $w\%$	Молярная, C
Массовая доля	$w_B = \frac{m_B}{m}$	$w\% = 100w_B$	$C = \frac{1000\rho}{M_n} w_B$
Процентная	$w_B = \frac{w\%}{100}$	$w\% = \frac{100m_B}{m}$	$C = \frac{10\rho}{M_B} w\%$
Молярная (М)	$w_B = \frac{M_B C}{1000\rho}$	$w\% = \frac{M_B C}{10\rho}$	$C = \frac{v_B}{V}$
Нормальная (н.)	$w_B = \frac{M_B C}{1000n\rho}$	$w\% = \frac{M_B C}{10n\rho}$	$C = \frac{N}{n}$

Концентрация компонента В	Нормальная, N	Моляльная, C_M	Мольная доля, X	Титр, T
Массовая доля	$N = \frac{1000\rho n}{M_B} \omega_B$	$C_M = \frac{1000}{\left(\frac{1}{\omega_B} - 1\right) M_B}$	$X_B = \frac{1}{1 + \frac{M_B}{M_A} \left(\frac{1}{\omega_B} - 1\right)}$	$T = \omega_B \rho$
Процентная	$N = \frac{10\rho n}{M_B} \omega\%$	$C_M = \frac{1000}{\left(\frac{100}{\omega\%} - 1\right) M_B}$	$X_B = \frac{1}{1 + \frac{M_B}{M_A} \left(\frac{100}{\omega\%} - 1\right)}$	$T = 0,01 \omega\% \rho$
Молярная (М)	$N = nC$	$C_M = \frac{1}{\frac{\rho}{C} - \frac{M_B}{1000}}$	$X_B = \frac{1}{1 + \frac{1}{M_A} \left(\frac{1000\rho}{C} - M_B\right)}$	$T = \frac{M_B C}{1000}$
Нормальная (н.)	$N = n \frac{v_B}{V}$	$C_M = \frac{1}{\frac{\rho n}{N} - \frac{M_B}{1000}}$	$X_B = \frac{1}{1 + \frac{1}{M_A} \left(\frac{1000\rho n}{N} - M_B\right)}$	$T = \frac{M_B N}{1000n}$

240

Концентрация компонента В	Массовая доля, ω	Процентная, $\omega\%$	Молярная, C
Моляльная (Мл)	$\omega_B = \frac{1}{\frac{1000}{M_B C_M} + 1}$	$\omega\% = \frac{100}{\frac{1000}{M_B C_M} + 1}$	$C = \frac{\rho}{\frac{M_B}{1000} + \frac{1}{C_M}}$
Мольная доля	$\omega_B = \frac{1}{1 + \frac{M_A}{M_B} \left(\frac{1}{X_B} - 1\right)}$	$\omega\% = \frac{100}{1 + \frac{M_A}{M_B} \left(\frac{1}{X_B} - 1\right)}$	$C = \frac{1000\rho}{M_B + M_A \left(\frac{1}{X_B} - 1\right)}$
Титр (г/мл)	$\omega_B = \frac{T}{\rho}$	$\omega\% = \frac{100T}{\rho}$	$C = \frac{1000T}{M_B}$

241

Концентрация компонента В	Нормальная, N	Моляльная, C_M	Моляльная доля, X	Титр, T
Моляльная (Мл)	$N = \frac{n\rho}{\frac{M_B}{1000} + \frac{1}{C_M}}$	$C_M = \frac{1000v_B}{m - m_B}$	$X_B = \frac{1}{1 + \frac{1000}{C_M M_A}}$	$T = \frac{\rho}{1 + \frac{1000}{C_M M_B}}$
Моляльная доля	$N = \frac{1000n\rho}{M_B + M_A \left(\frac{1}{X_B} - 1 \right)}$	$C_M = \frac{1000}{M_A \left(\frac{1}{X_B} - 1 \right)}$	$X_B = \frac{v_B}{\sum_i v_i}$	$T = \frac{\rho}{1 - \frac{M_A}{M_B} \left(1 - \frac{1}{X_B} \right)}$
Титр (г/мл)	$N = \frac{1000nT}{M_B}$	$C_M = \frac{1000}{M_B \left(\frac{\rho}{T} - 1 \right)}$	$X_B = \frac{1}{1 + \frac{M_B}{M_A} \left(\frac{\rho}{T} - 1 \right)}$	$T = \frac{m_B}{1000V}$

Обозначения: m_B — масса растворенного вещества В, v_B — количество вещества В, m — масса раствора, ρ — плотность раствора, n — число эквивалентов В в 1 моль, M_A и M_B — молярные массы А и В.

чимся жидкими растворами, в которых и между которыми достаточно быстро устанавливается состояние равновесия. Данный параграф посвящен зависимости давления пара раствора от его состава.

Если раствор находится в замкнутом объеме и не занимает весь объем, то между ним и образующейся газовой фазой устанавливается равновесие. Это означает, что активности компонентов жидкого раствора равны таковым газовой фазы (см. также § 7 гл. 8 и § 2 гл. 9). Подчеркнем при этом, что активности каждого компонента в находящихся в равновесии фазах численно равны между собой в тех случаях, когда для них выбрано одинаковое стандартное состояние. Последнее, как указывалось в § 3 гл. 8, может задаваться по-разному. Здесь и в дальнейшем при рассмотрении равновесий в гетерогенных системах за стандартное состояние каждого компонента (когда его активность равна 1) будет приниматься состояние индивидуального вещества.

В описываемом случае равновесия жидкость — пар за стандартное принимается жидкое состояние индивидуального компонента: $a_{ж}^0 = 1$. Тогда активность этого вещества в паре, находящемся над индивидуальной жидкостью, $a_{г}^0 = a_{ж}^0 = 1$.

Если газовую смесь над раствором считать идеальной (во многих случаях, как известно, при этом совершается лишь небольшая ошибка), то в ней активность i -го компонента $a_{i, г}$ равна его концентрации $X_{i, г}$; последняя же определяется его парциальным давлением p_i :

$$a_{i, г} = X_{i, г} = p_i / p_i^0,$$

где p_i^0 — давление пара чистого компонента.

При равновесии пара с жидкостью

$$a_{i, ж} = a_{i, г} = p_i / p_i^0,$$

или для парциального давления пара i -го компонента

$$p_i = p_i^0 \cdot a_{i, ж}. \quad (11.2)$$

Тем самым мы получаем инструмент для определения активностей веществ в растворах — путем измерения их парциальных давлений.

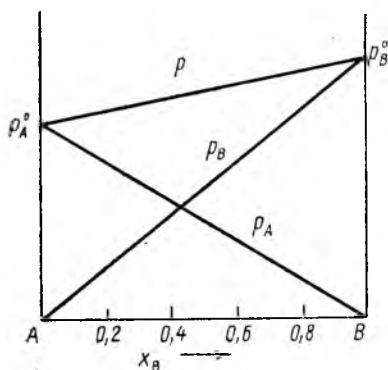
В случае идеальных растворов (§ 7 гл. 8), в которых активность равна концентрации ($a_i = X_i$), зависимость давления пара над раствором имеет вид, показанный на рис. 11.4:

$$p_i = p_i^0 X_i, \quad (11.3)$$

где X_i — мольная доля i -го компонента. Как было показано ранее, соотношение $a_i = x_i$, следовательно, соотношение (11.3) выполняется достаточно точно для растворителя в разбавленных растворах. Это же установил экспериментально Рауль в конце прошлого века для разбавленных растворов неэлектролитов в форме

$$(p_A^0 - p_A) / p_A^0 = X_B \quad (11.4)$$

— относительное понижение давления пара растворителя (А) равно мольной доле растворенного вещества (В). Легко показать, что соотношение (11.4) идентично (11.3), подставив в него $1 - X_A = X_B$ и выполнив деление в левой части. Строго оба они выполняются для идеальных растворов, а на практике — в отношении растворителя в разбавленных растворах.



11.4. Давление пара над идеальным раствором. p_A^0 и p_B^0 — давления паров над чистыми компонентами А и В соответственно, p_A и p_B — парциальные давления А и В над раствором, $p = p_A + p_B$ — полное давление пара

Вследствие того что в любых растворах $p_A^0 \neq p_B^0$ (кроме растворов стереоизомеров), составы равновесных между собой газовой и жидкой фаз не одинаковы. Действительно, обозначив содержание компонентов в газовой фазе $X_{A,г}$ и $X_{B,г}$, а в жидкой $X_{A,ж}$ и $X_{B,ж}$, можно записать ряд очевидных соотношений:

$$\frac{X_{A,г}}{X_{B,г}} = \frac{p_A/p}{p_B/p} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A^0 \cdot X_{A,ж}}{p_B^0 \cdot X_{B,ж}} \quad (11.5)$$

и так как $p_A^0 \neq p_B^0$, то $X_{A,г}/X_{B,г} \neq X_{A,ж}/X_{B,ж}$, т. е. составы газовой и жидкой фаз неодинаковы. Если $p_A^0 < p_B^0$, то $X_{A,г}/X_{B,г} < X_{A,ж}/X_{B,ж}$, т. е. газовая фаза по сравнению с жидкой обеднена компонентом с меньшим давлением пара (в данном случае А) и обогащена более летучим компонентом (В).

Рассмотрим численный пример, используя рис. 11.4. Для него $p_A^0/p_B^0 = 0,75$. Возьмем жидкость состава $X_{A,ж} = 0,8$ ($X_{B,ж} = 0,2$). В соответствии с (11.5)

$$\frac{X_{A,г}}{X_{B,г}} = 0,75 \frac{0,8}{0,2} = 3.$$

С учетом того, что $X_A + X_B = 1$, получаем $X_{A,г} = 0,75$ ($X_{B,г} = 0,25$), т. е. пар обогащен компонентом В с большим давлением пара, более летучим.

Различие составов жидкости и равновесного с ней пара имеет огромное практическое значение, так как может быть использовано для разделения жидких смесей путем их ректификации — частичным испарением жидкости и конденсацией образовавшегося пара; при этом получается жидкость с более высоким содержанием более летучего компонента. Многократное повторение этой операции, осуществляемое на практике в ректификационных колоннах, позволяет достичь сколь угодно полного разделения жидкой смеси, например нефти.

§ 4. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

В предыдущих главах было введено понятие об идеальном растворе как о таком растворе, в котором активности компонентов равны их концентрациям.

Рассмотрим физический смысл понятия «идеальный раствор». При этом будем считать идеальным такой раствор, в котором все зависящие от состава свойства пропорциональны концентрации. Это может быть реализовано в том случае, если свойства веществ, переходящих в раствор (их атомов, ионов, молекул), не изменяются: сохраняются характер и энергия их взаимодействия с частицами других компонентов раствора, теми же, что были в индивидуальном веществе. Естественно, что при образовании такого раствора $\Delta H=0$. Необходимым условием образования такого раствора является достаточная близость природы химических компонентов, что, в частности, выражается в одинаковом агрегатном состоянии при одинаковых условиях.

Уже неоднократно говорилось о близости к идеальности свойств газовых смесей-растворов из-за незначительного взаимодействия их молекул и, следовательно, малого изменения такого взаимодействия при замене одних молекул на другие, т. е. при образовании раствора.

В случае конденсированного состояния, т. е. жидких и твердых растворов, существует очень мало систем, свойства которых хотя бы приближались к идеальным. В качестве примеров почти идеальных жидких растворов может служить система бензол — толуол, а твердых — молибден — вольфрам.

Почему же свойства веществ в *разбавленных* растворах описываются законами идеальных растворов? Как было показано в гл. 8, в разбавленных растворах для вещества-растворителя активность равна концентрации, если за стандартное состояние этого вещества принято его индивидуальное состояние; для растворенного вещества $a=C$ в разбавленном растворе, если за стандартное состояние принято его состояние в 1 Мл идеальном растворе.

Представим себе разбавленный раствор, в котором (вследствие разбавленности) молекулы растворенного вещества достаточно далеки друг от друга, так что их взаимодействием между собой можно пренебречь (как это мы делаем в случае идеального газа). Тогда поле сил внутри такого раствора создается только молекулами растворителя и не зависит от природы и концентрации растворенного вещества. При прибавлении к этому раствору вещества-растворителя свойства раствора (например, давление пара) будут изменяться пропорционально изменению его состава, так как никаких других изменений (в частности, выделения или поглощения теплоты), кроме количественных, не происходит. Поэтому в разбавленном растворе в отношении растворителя $a=X$ выполняется закон Рауля, раствор ведет себя как идеальный. Окружение молекул растворителя в нем то же, что

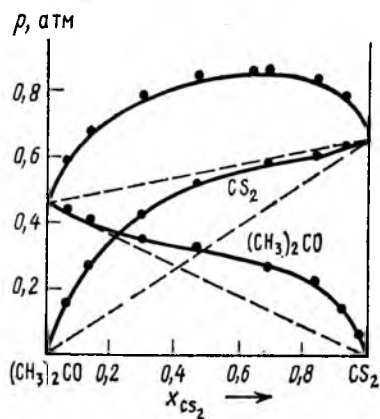
и в индивидуальном веществе; поэтому за стандартное состояние растворителя и принимают состояние индивидуального вещества.

При изменении концентрации (еще раз подчеркнем, в разбавленном растворе) окружение, следовательно, свойства частиц растворенного вещества также не меняются; изменяется лишь их количество, и, следовательно, пропорционально концентрации изменяются свойства. Но окружение, поле, в котором находятся молекулы (атомы, ионы) растворенного вещества, совсем не то, что в индивидуальном состоянии. Следовательно, если в качестве стандартного выбрать последнее, то активность этого вещества в растворе отнюдь не будет равняться концентрации, а коэффициент — активности, поэтому $f \neq 1$. В то же время очевидно, что так как с изменением концентрации свойства растворенных частиц не меняются, то в разбавленном растворе для растворенного вещества $f = \text{const}$ — закон Генри. Однако если за стандартное состояние выбрать состояние растворенного вещества именно в таком растворе, т. е. принять $f = 1$, то тогда $a = fC = C$, т. е. выполняется признак идеальности раствора и для растворенного вещества.

Таким образом, если в отношении растворителя разбавленный раствор можно считать идеальным с физической точки зрения, то для растворенного вещества условие $a = C$ выполняется благодаря специальному выбору стандартного состояния.

§ 5. РЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

На практике идеальных растворов конечной концентрации (за исключением, может быть, растворов стереоизомеров) быть не может. При образовании раствора меняется окружение каждой молекулы (атома, иона): в нем вместо молекул того же сорта оказываются другие молекулы. Возникают новые связи разной природы, энергия которых не может быть точно равна средней энергии взаимодействия одинаковых молекул в чистых компонентах: $E_{AB} \neq \frac{1}{2}E_{AA} + \frac{1}{2}E_{BB}$. Тем самым и энтальпия образования реального раствора не может равняться нулю: $\Delta H \neq 0$. Если $E_{AB} < \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$, то $\Delta H > 0$ — процесс растворения эндотермичен; если $E_{AB} > \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$, то $\Delta H < 0$ и при образовании раствора теплота выделяется.



11.5. Давление пара в системе ацетон — сероуглерод при 50°C

В соответствии со сказанным и давление пара компонентов

раствора лишь приближенно в реальных системах подчиняется закону Рауля. На рис. 11.5 приведена зависимость парциальных давлений компонентов, а также общее давление пара над растворами в системе углерод — ацетон. Видно значительное положительное отклонение каждой зависимости от аддитивных прямых, соответствующих закону Рауля. Отношение парциального давления пара компонента в данном реальном растворе к вычисленному по закону Рауля для идеального раствора и есть коэффициент активности:

$$f_i = p_i / p_i^{\text{ид.}}$$

Так как $p_i^{\text{ид.}} = p_i^0 X_i$, то

$$p_i = f_i X_i p_i^0. \quad (11.6)$$

Сравнивая полученное выражение с (11.2), видим $a = fX$ — связь активности с концентрацией. Таким образом, давление пара компонента над раствором пропорционально его активности (11.2) и сложным образом зависит от концентрации (11.6).

Таблица 11.5
Характеристики сероуглерода в системе CS_2 — $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при 50°C

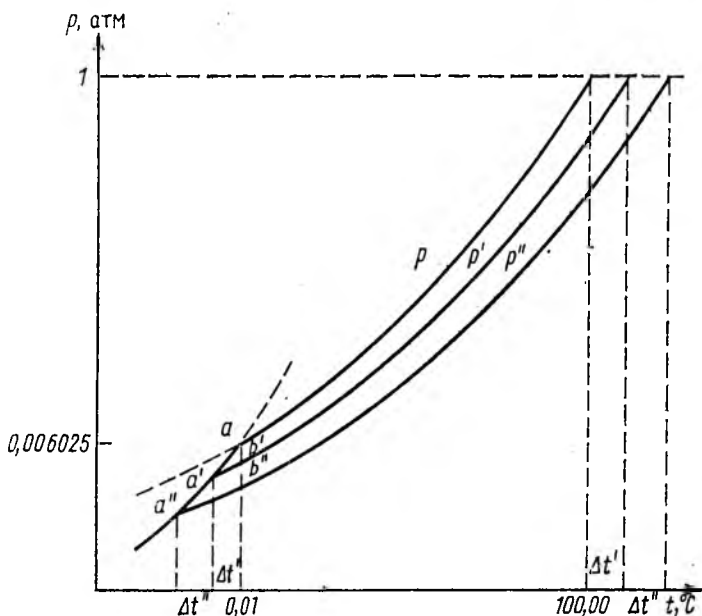
X_{CS_2}	$p_{\text{экср.}}$, атм	$p^{\text{ид.}}$, атм	f	a
0	0	0		0
0,0200	0,046	0,013	3,54	0,071
0,0400	0,094	0,027	3,48	0,139
0,0624	0,146	0,042	3,46	0,216
0,1330	0,272	0,090	3,03	0,403
0,2869	0,432	0,193	2,23	0,642
0,4474	0,514	0,302	1,70	0,762
0,6713	0,576	0,452	1,27	0,855
0,8280	0,612	0,558	1,10	0,908
0,9242	0,645	0,623	1,04	0,957
0,9692	0,661	0,653	1,01	0,980
1	0,674	0,674	1	1

Как видно из табл. 11.5, в данной системе $f > 1$. Это наиболее распространенный случай для растворов неэлектролитов, хотя имеется большое число систем с отрицательными отклонениями от закона Рауля, в которых $f < 1$. Таблица показывает также на примере одного из компонентов — сероуглерода, что когда CS_2 — растворитель и $X_{\text{CS}_2} \rightarrow 1$, то $f \approx 1$; когда CS_2 — растворенное вещество и $X_{\text{CS}_2} \rightarrow 0$, $f \approx \text{const}$, т. е. выполняются законы Рауля и Генри.

§ 6. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. ЭБУЛЛИО- И КРИОСКОПИЯ

Изменение давления пара вещества, свидетельствующее об изменении его активности при образовании раствора, приводит и к изменению условий (температура, давление) его равновесного сосуществования с другими фазами, в частности с твердой при затвердевании или газообразной при кипении.

На рис. 11.6 показаны кривые давления пара в зависимости от температуры над чистой жидкой водой, льдом и водными растворами тростникового сахара различной концентрации. При



11.6. Изменение температур кристаллизации и кипения растворов в зависимости от их концентрации. p , p' и p'' — давление пара соответственно над чистым растворителем и растворами с концентрациями C'_m и C''_m

этом полное давление пара над раствором равно парциальному давлению водяного пара. Рисунок очень утрирован, так как на самом деле относительные различия в давлениях пара над разными фазами и растворами так малы, что их графическое представление в реальном масштабе практически невозможно, в чем можно убедиться, попытавшись построить графики по данным табл. 11.6 и 11.7.

Из приведенного рисунка видно, что равенство давлений пара над жидкой и твердой фазами, т. е. температура равновесия

жидкой и твердой фаз равна $0,01^{\circ}\text{C}$ для чистой воды и меньше для водных растворов, причем очевидно, что понижение температуры кристаллизации Δt тем больше, чем больше понижение давления пара Δp . При малых концентрациях растворов, т. е.

Таблица 11.6

Давление пара над жидкой и твердой водой

Температура, $^{\circ}\text{C}$		-10	-8	-5	-2	-1	0	+1	+2	+3
Давление пара над водой, $\text{атм} \cdot 10^3$	жидк.	2,82	3,30	4,16	5,20	5,60	6,025	6,69	7,20	8,89
	крист.	2,56	3,05	3,96	5,10	5,55	6,025			

Таблица 11.7

Давление пара над водой и водными растворами сахара

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление пара, 10^{-3} атм		
	вода	0,15 Мл раствор	6,8 Мл раствор
10	12,12		9,91
50	121,7	121,4	111,3
60	196,6	196,2	180,5
80	467,2	466,7	431,6

малых Δt и Δp , как видно из рисунка, фигуры $a'b'a$ и $a''b''a$ можно считать подобными треугольниками с соответствующей пропорциональностью сторон: $a'b'/a''b'' = ab'/ab''$ или

$$\frac{\Delta t'}{\Delta t''} = \frac{\Delta p'}{\Delta p''} = \frac{p^0 - p'}{p^0 - p''} = \frac{(p^0 - p')/p^0}{(p^0 - p'')/p^0} = \frac{X'}{X''}$$

где X — мольная доля растворенного вещества. При малых концентрациях (когда, напомним, только и применим закон Рауля), как легко можно убедиться, отношение мольных долей равно отношению моляльных концентраций, т. е. $X'/X'' = C_M'/C_M''$ и

$$\frac{\Delta t'}{\Delta t''} = \frac{C_M'}{C_M''}$$

понижение температуры кристаллизации раствора нелетучего вещества по сравнению с температурой кристаллизации растворителя прямо пропорционально его моляльной концентрации:

$$\Delta t_{\text{крист}} = K C_M,$$

где K — коэффициент пропорциональности — называется криоскопической константой и имеет разные значения для различных растворителей (табл. 11.8). Она численно равна понижению

температуры кристаллизации, вызываемому растворением 1 моль недиссоциированного вещества в 1000 г растворителя при условии образования идеального раствора.

Аналогично можно показать пропорциональность моляльной концентрации и температуры кипения раствора (см. рис. 11.6), т. е. температуры, при которой давление пара раствора стано-

Таблица 11.8

Крио- и эбуллиоскопические константы некоторых веществ

Вещество	<i>K</i>	<i>E</i>	Вещество	<i>K</i>	<i>E</i>
BaCl ₂	108		NH ₃	0,9	0,34
Bг ₂	8,31	5,2	Hg		11,4
H ₂ O	1,853	0,51	C ₆ H ₅ NH ₂	5,87	3,69
D ₂ O	2,0		C ₆ H ₆	5,07	2,57
H ₂ O ₂	2,0		CH ₃ COOH	3,9	3,07
H ₂ SO ₄	6,17	5,33	C ₆ H ₁₂	20,2	2,75

вится равным внешнему давлению. Соответствующий коэффициент пропорциональности называется эбуллиоскопической постоянной; она обозначается *E*, примеры приведены в табл. 11.8:

$$\Delta t_{\text{кип}} = EC_{\text{м}}$$

Понижение температуры замерзания жидких веществ при образовании растворов широко используется. Так, для охлаждения автомобилей и других двигателей применяются антифризы — жидкости с достаточно низкой температурой замерзания. Таковыми могут служить, например, растворы этиленгликоля в воде (при его концентрации 25 об. % $t_{\text{зам}} = -12,2^\circ \text{C}$, при 52,5 об. % $t_{\text{зам}} = -40,0^\circ \text{C}$).

Смешение поваренной и многих других солей со снегом приводит к образованию системы с более низкой температурой плавления, чем у воды, и, таким образом, таянию снега при отрицательных температурах. Так, смесь состава 100,0 г H₂O + 30,4 г NaCl имеет температуру плавления $-21,2^\circ \text{C}$, а смесь 100,0 г H₂O + 42,2 г CaCl₂ -55°C . Так как при плавлении таких смесей (если их готовить из твердых воды (льда) и соли) поглощается теплота, то они используются как охлаждающие агенты.

§ 7. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. ОСМОС

Рассмотрим здесь еще одно свойство многокомпонентной системы, связанное с ее равновесным состоянием. Последнее, как уже неоднократно указывалось, определяется равенством активностей всех ее компонентов во всех фазах. Это равенство может достигаться путем перехода веществ из фаз, где они имеют боль-

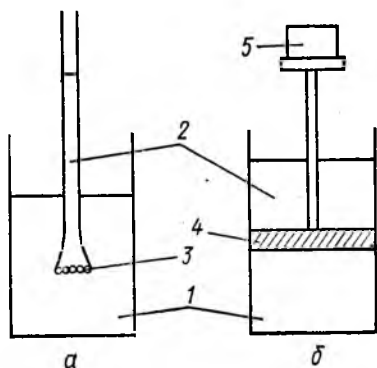
шую активность в остальные фазы или части системы. (В соответствии с уравнением (11.1) при $a_2 < a_1$ $\Delta G = RT \ln(a_2/a_1) < 0$). Если такой переход невозможен, то система остается неравновесной.

Специфическая возможность перехода вещества из одной части системы в другую реализуется, если между этими частями находится перегородка, проницаемая лишь для одного из компонентов, скажем, растворителя. Пусть по одну сторону такой перегородки находится чистый растворитель, а по другую — некий раствор на его основе (рис. 11.7). Что будет наблюдаться? Так как в чистом растворителе его активность всегда больше, чем в растворе, то его молекулы будут переходить в раствор. Это явление называется осмосом. До каких пор? Может ли установиться равновесие? Ведь неравенство активностей хотя и уменьшается во времени, но всегда сохраняется.

В случае, показанном на рис. 11.7, а, препятствием для перехода растворителя в раствор, т. е. для осмоса, становится все возрастающее гидростатическое давление столба жидкости, которое в конце концов неминуемо становится равным движущей силе осмоса и прекращает его; в случае системы, изображенной на рис. 11.7, б, осмос, сопровождающийся увеличением объема жидкости в нижней части сосуда, может быть предотвращен использованием достаточно большого груза, т. е. давления на поршень. Сила, приходящаяся на единицу площади полупроницаемой перегородки (т. е. давление), которую надо приложить для предотвращения осмоса, называется *осмотическим давлением* (обозначается π). Оно, очевидно, зависит от концентрации раствора, так как движущей силой осмоса служит выравнивание активностей, симбатно¹ изменяющихся с изменением концентраций.

Действительно, выбрав за стандартное состояние чистого растворителя, т. е. в уравнении (11.1) $a_1 = 1$, для изменения свободной энергии во время осмоса получим

$$\Delta G = RT \ln a_A,$$



11.7. Модели осмотических систем.
1 — растворитель, 2 — раствор,
3 — полупроницаемая мембрана,
4 — полупроницаемый поршень,
5 — груз

¹ Симбатно — значит, в одном направлении. Так, чем больше концентрация, тем больше активность; чем меньше концентрация, тем меньше активность в соответствии с уравнением $a = fC$; здесь нет на самом деле прямой пропорциональности, так как коэффициент активности f зависит от концентрации C .

где a_A — активность растворителя в растворе. В разбавленном растворе $a_A = X_A$ и

$$\Delta G = RT \ln X_A = RT \ln (v_A / (v_A + v_B)),$$

где v_A и v_B — количества (молей) растворителя и растворенного вещества соответственно. В разбавленном растворе можно считать $v_A \gg v_B$; в этом случае

$$\ln (v_A / (v_A + v_B)) \approx v_B / (v_A + v_B) = X_B$$

и $\Delta G = RTX_B$, т. е. движущая сила осмоса в разбавленном растворе возрастает с увеличением его концентрации².

Вант-Гофф показал, что в очень разбавленных растворах осмотическое давление может рассчитываться по уравнению, аналогичному уравнению газового состояния (7.2)

$$\pi V = v_B RT, \quad \text{или} \quad \pi = CRT,$$

где C — молярная концентрация (v_B/V) раствора. Это уравнение, называемое уравнением Вант-Гоффа, еще раз подчеркнем, может быть использовано только для очень разбавленных растворов недиссоциирующих и неассоциированных веществ (табл. 11.9).

Таблица 11.9
Осмотическое давление растворов сахарозы при 0°C

C , моль/л		0,0059	0,029	0,058	0,13	0,27	0,53	2,2
π , атм	вычислено	0,132	0,655	1,31	2,95	6,13	11,9	49,3
	эксперим.	0,134	0,66	1,32	2,97	6,18	13,9	133,7

Явление осмоса широко распространено в природе, так как стенки клеток живых организмов являются полупроницаемыми, пропуская одни и задерживая другие вещества, тем самым осуществляя обмен веществ. Так, стенки эритроцитов (красных кровяных телец) непроницаемы для хлорида натрия, но проницаемы для воды. Если эритроциты ввести в раствор хлорида натрия, осмотическое давление которого больше, чем осмотическое давление внутри клеток (так называемый гипертонический раствор), то вода диффундирует из клеток наружу и клетки сжимаются. В растворе, осмотическое давление которого меньше внутреннего (гипотонический раствор), осмос происходит в противоположном направлении, и клетки набухают. Растворы, которые имеют одинаковые осмотические давления (по отношению к данной мембране; по отношению к другой они могут быть не-

² В справедливости использованного приближения легко убедиться, выполнив расчет, например для случаев $v_A = 100$ и $v_B = 1$.

равными) независимо от состава растворенных веществ, обуславливающих это давление, называются изотоническими.

Когда в организм в терапевтических целях надо ввести водные растворы, они должны быть изотоничны с плазмой крови. Осмотическое давление жидкостей организма человека равно давлению в 0,86%-ном растворе хлорида натрия (так называемый физиологический раствор). Осмотическое давление в организме поддерживается постоянным за счет работы почек, удаляющих избыток воды или солей.

В технике широко применяется обратный осмос: приложение к раствору давления, большего, чем осмотическое, заставляет растворитель выделяться из раствора. С использованием мембран, имеющих отверстия диаметром 0,1–1 нм (1–10 Å), которые пропускают воду, но задерживают растворенные в ней вещества, т. е. являются полупроницаемыми, в настоящее время получают почти половину опресненной воды. При использовании обратного осмоса для концентрирования молочной сыворотки вместо вакуум-выпаривания энергозатраты снижаются в 10–12 раз.

В заключение параграфа отметим, что все вышеописанные коллигативные свойства растворов связаны с количеством, т. е. числом молей растворенного вещества. Зная массу последнего и по какому-либо свойству — понижению давления пара растворителя, понижению температуры замерзания или повышению температуры кипения раствора, осмотическому давлению — его количество, можно вычислить среднюю молярную массу (следовательно, и молекулярную) растворенного вещества, что довольно часто используется при изучении новых веществ, в частности полимеров.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В предыдущих главах были рассмотрены два вида взаимодействия веществ: химическая реакция и взаимное растворение. Но как уже неоднократно указывалось, физический контакт нескольких веществ не обязательно приводит к взаимодействию или из-за термодинамической невозможности процесса ($\Delta G < 0$), или из-за кинетической заторможенности, обусловленной высокой энергией активации E^* . В таких случаях мы имеем дело с *механическими смесями* веществ.

В смесях каждое вещество-компонент смеси полностью сохраняет свои свойства как физические, так и химические. Свойства смеси аддитивны, они складываются из свойств компонентов пропорционально их содержанию, т. е. показывают прямолинейную зависимость от состава системы, в отличие от растворов, свойства которых тоже зависят от состава, но не линейно (подробнее см. предыдущую и следующие главы).

И смеси, и растворы — многокомпонентные системы. Принципиальная разница между ними состоит в наличии у первых и отсутствии у вторых поверхностей раздела между компонентами, первые — гетерогенные, а вторые — гомогенные системы. Обычно при рассмотрении свойств механических смесей наличием поверхностей раздела и их свойств пренебрегают. Однако если степень дисперсности увеличивать, то роль поверхностных свойств возрастает. Ведь очевидно, что атомы (молекулы, ионы и т. п.) поверхностного слоя находятся в иных энергетических условиях, что внутри тела, и поэтому их свойства отличаются от объемных свойств. Например, поверхностная энергия 1 моль хлорида натрия при условном дроблении кристалла на кубики от размера ребра 0,77 см (1 г NaCl) до минимально возможных размеров частиц (1 нм) возрастает с $3 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль до $25,2 \cdot 10^3$ Дж/моль, т. е. в миллионы раз. Вместе с энергией ребер частиц это составляет около 35 кДж/моль — порядок энтальпии многих реакций.

Отношение площади поверхности к объему является важной характеристикой фазы. Это так называемый *фактор дисперсности*

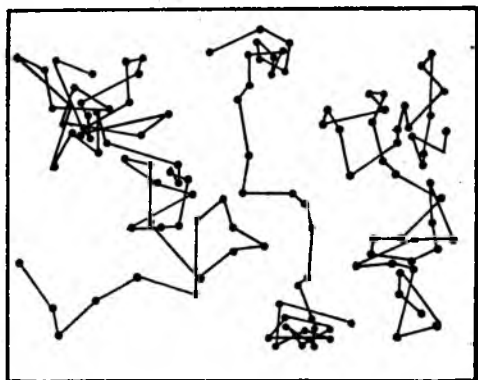
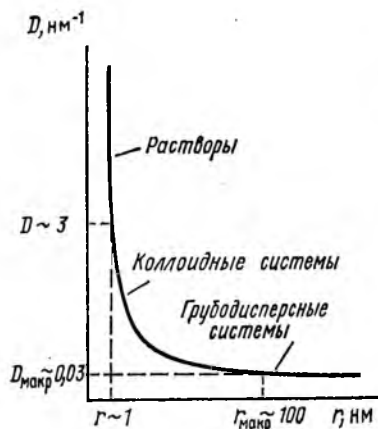
$$D = S/V.$$

Для шара радиуса r или куба, ребро которого $2r$, имеем

$$D = \left\{ \begin{array}{l} 4\pi r^2 / (4/3\pi r^3) \\ 6(2r)^2 / (2r)^3 \end{array} \right\} = 3/r,$$

т. е. дисперсность — гиперболическая функция размера тела (рис. 12.1). С этим связано то важное обстоятельство, что при уменьшении размера тела его свойства сначала не зависят от последнего, а затем начиная с некоторой критической величины ($r_{\text{макр}}$ и $D_{\text{макр}}$ на рис. 12.1) начинают резко изменяться.

Например, повышается растворимость твердых веществ в жидкостях. Образование новых поверхностей при дроблении, приводящее к повышению энергии вещества, как в вышеприведенном примере с поваренной солью, увеличивает его термодинамическую активность; следовательно, равновесный с ним насы-



12.1. Зависимость дисперсности вещества от размеров его частиц

12.2. Траектории частиц, испытывающих броуновское движение

щенный раствор теперь должен содержать больше растворенного вещества. Поэтому при длительной выдержке поликристаллического осадка в контакте с насыщенным раствором происходит постепенное укрупнение его кристаллов за счет растворения мелких и роста более крупных, что используется в аналитической химии для облегчения отделения осадка от раствора при фильтровании.

Аналогично равновесное давление пара жидкости над малыми каплями выше, чем над крупными; и в тумане происходит постепенное укрупнение капель за счет испарения мелких и конденсации пара на более крупных. Примеры зависимости свойств от размеров частиц вещества можно продолжить. Укажем только на скачкообразное повышение реакционной способности на определенной стадии измельчения, приводящее, например, к взрывоопасности смесей с воздухом таких плохоговорящих веществ, как сахар, мука и др.

В любых гетерогенных системах, особенно в высокодисперсных, важную роль играют строение и физико-химическая природа границ между фазами. Это проявляется при смачивании, за-

рождении частиц новой фазы при распаде исходной, в проявлениях адгезии и т. п.

Таким образом, дисперсность — важная характеристика системы. При этом под *дисперсной системой* в дальнейшем мы будем понимать *гетерогенную систему*, в которой одна из фаз находится в раздробленном (*дисперсном*) состоянии и более или менее равномерно распределена внутри другой фазы, называемой в таком случае *дисперсионной средой*.

Если степень дисперсности $D \geq 3 \text{ нм}^{-1}$, т. е. при размерах частиц $\sim 1 \text{ нм}$, следовательно, молекулярных, мы имеем истинный раствор. В нем отсутствуют поверхности раздела между компонентами; растворы мы не будем относить к дисперсным системам, так как они представляют собой гомогенные системы.

При дисперсности $D \leq 0,03 \text{ нм}^{-1}$, т. е. размерах частиц дисперсной фазы более 100 нм мы имеем *грубодисперсные системы* (см. рис. 12.1).

В промежуточной области дисперсности $3 \geq D \geq 0,03 \text{ нм}^{-1}$ дисперсная фаза находится в *коллоидном состоянии*. Именно в этой области размеров свойства вещества сильно зависят от величины его частиц. Остановимся на этом состоянии подробнее.

Минимальный размер коллоидных частиц определяется требованием к дисперсной системе быть гетерогенной, т. е. частицы дисперсной фазы должны *иметь поверхность* и находиться в определенном *агрегатном состоянии*. Такими свойствами не обладают отдельные атомы или молекулы. Только применительно к их достаточно большой совокупности (согласно молекулярно-кинетической теории их должно быть не менее 11–15) можно говорить о твердом теле, жидкости или газе, поскольку агрегатное состояние поверхности определяется подвижностью частиц и их взаимодействием.

Однако, естественно, это количество зависит и от природы вещества, и от температуры, поэтому принято считать, что наименьшая частица вещества в определенном агрегатном состоянии — коллоидная — должна включать 20–30 молекул (атомов, ионный пар и т. п.). У низкомолекулярных веществ диаметр такой частицы 1–6 нм.

В случае жидкой или газообразной дисперсионной среды частицы коллоидных размеров участвуют в броуновском движении¹ — испытывают беспорядочные перемещения под действием ударов молекул среды. Эти частицы настолько малы, что импульсы ударов окружающих частиц молекул с разных ее сторон не усредняются (в противоположность случаю, когда поверхность велика и ударов достаточно много), и она смещается в сторону, противоположную преобладающим в данный момент времени ударам. На рис. 12.2 показана последовательность положений коллоидной частицы через равные промежутки времени.

¹ Его впервые заметил шотландский ботаник Р. Броун в 1827 г.

Благодаря броуновскому движению не происходит разделения гетерогенной смеси под действием архимедовой силы в поле тяготения Земли. С увеличением же размеров частиц уменьшается *относительная разность* силы ударов молекул среды, броуновское движение затухает. Оно перестает быть заметным, когда размер частиц дисперсной фазы достигает 1000–5000 нм (1–5 мкм). Однако еще раньше начинается их выпадение под действием силы тяжести — при размерах 100–300 нм, чем и определяется *верхняя граница* величины коллоидных частиц.

Например, в воздухе пылинки размером 0,1 мкм (100 000 нм) оседают под действием силы тяжести со скоростью 120 см/с, а в результате броуновского движения смещаются за 1 с на расстояние всего $5 \cdot 10^{-5}$ см. Очевидно, последнее на поведении частицы не сказывается. Пылинки же с размерами 300 нм и оседают и смещаются в результате броуновского движения на одну и ту же величину около 10^{-3} см/с. Для меньших частиц определяющим в их поведении оказывается броуновское движение, и частицы являются коллоидными.

Классификация систем по дисперсности условна в том отношении, что последняя может меняться непрерывно, так что *качественное различие* имеет место лишь вдали от границ и исчезает при приближении к ним. Дисперсные системы могут быть классифицированы по *агрегатному состоянию* дисперсной фазы и дисперсной среды. Примеры соответствующих двухфазных систем приведены в табл. 12.1. Отметим только невозможность случая Г–Г, так как смеси газов представляют собой, вообще говоря, гомогенные системы. Тем не менее даже и в этом случае иногда приходится принимать во внимание флуктуации плотности. Именно их наличием, например, и связанным с этим светорассеянием объясняется голубой цвет неба: если бы атмосфера была совершенно однородна, она была бы оптически пуста, и цвет неба был бы черным.

§ 2. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Наибольшее значение в природных процессах и промышленном производстве имеют системы с жидкой дисперсионной средой. На их примере поэтому и будут далее рассматриваться условия образования и существования коллоидных систем.

Как уже указывалось в предыдущем параграфе, необходимым условием существования двухфазных дисперсных систем, в том числе коллоидных, является отсутствие химического взаимодействия (в том числе растворимости) между компонентами. Поэтому, например, получить золь² хлорида натрия можно в этано-

² Зо́лем называется коллоидная система с твердой дисперсной фазой. Если дисперсионная среда газ, то это *аэрозоль*; жидкость — *лио́золь* (в случае воды — гидрозо́ль).

ле и нельзя в воде; золь нерастворимой в воде, но растворимой в спирте канифоли можно получить в воде, но нельзя в спирте и т. д.

Таким образом, равновесным состоянием, определяемым минимумом свободной энергии такой системы, является ее гетерогенность, т. е. состояние механической смеси. Переход к коллоидно-дисперсному состоянию осуществляется при измельчении, дроблении вещества дисперсной фазы до частиц коллоидных раз-

Таблица 12.1

Примеры дисперсных систем

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	Газообразная	Жидкая	Твердая
Газообразная	—	Туманы*, кучевые облака, дымы	Дымы, перистые облака, пыли
Жидкая	Пены, жидкости в момент закипания	Эмульсии (молоко, латексы, нефть и т. п.)	Золи**, гели, суспензии, пасты
Твердая	Пористые материалы (пенобетон, пенопласты, сорбенты и т. п.)	Влажные грунты, почвы и т. п.	Горные породы, гетерогенные сплавы, цветные стекла, композиционные материалы и т. п.

* Выделены названия классов систем, где они существуют.

** Золь—коллоидно-дисперсная система с изолированными друг от друга, а гель — с соприкасающимися (агрессивными) коллоидными частицами; суспензия — грубодисперсная система с относительно малой, а паста — большой концентрацией дисперсной фазы.

меров, для чего необходима затрата энергии, расходуемой на создание новых поверхностей. Следовательно, увеличение дисперсности ($D=S/V$) сопровождается увеличением энергии (энтальпии) системы ($\Delta H > 0$). Одновременно очевидно, что возрастает и энтропия ($\Delta S > 0$), так как при образовании дисперсной системы увеличивается равномерность распределения дисперсной фазы по всему объему системы.

Возможен ли такой процесс как самопроизвольный, зависит от соотношения величин ΔH и $T\Delta S$ в выражении для изменения свободной энергии ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

Так же, как и при растворении (§ 1 предыдущей главы), затрата энергии на дробление диспергируемого (растворяемого) вещества частично компенсируется образованием сольватной оболочки вокруг частиц дисперсной фазы, что уменьшает значение ΔH .

По характеру межфазного, поверхностного взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой все коллоидные системы могут быть разделены на два класса (при наличии, как и при любой классификации природных объектов, непрерывного перехода от одного класса к другому). Это обратимые, или лиофильные, и необратимые, или лиофобные, коллоидные системы.

ЛИОФОБНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

В лиофобных системах на частицах дисперсной фазы практически отсутствует сольватная оболочка, а затрата энергии на диспергирование поэтому ничем не компенсируется. В этом случае $\Delta H > T\Delta S$ и $\Delta G > 0$; процесс образования коллоидной системы как самопроизвольный невозможен. Наоборот, будучи созданной, она является термодинамически неустойчивой, так как в процессе ее разрушения (коагуляции³) происходит уменьшение свободной энергии.

Стабильное во времени коллоидное состояние оказывается возможным лишь кинетически: его существование обусловлено наличием некоего барьера, препятствующего слипанию, агрегированию коллоидных частиц (аналогично многие химические реакции, возможные термодинамически, не идут из-за наличия барьера энергии активации). Благодаря тепловому (броуновскому) движению частицы дисперсной фазы равномерно распределяются во всем объеме дисперсионной среды.

Какова же природа барьера, препятствующего коагуляции гидрофобного золя?

Во-первых, само наличие теплового движения. Сближение двух частиц (а столкновения, как правило, могут быть лишь парными) может приводить в некоторых случаях к сравнительно небольшому уменьшению их общей поверхностной энергии, которое не компенсирует происходящее при этом уменьшение энтропии; образование такой пары частиц сопровождается увеличением, а ее разрушение соответственно уменьшением их суммарной свободной энергии.

Этим фактором в значительной мере определяется стабильность зольей металлов. Но он действует, очевидно, лишь при малых концентрациях, когда столкновения действительно только парные. Типичными являются, например, концентрации золотых зольей 10^{-7} — 10^{-13} моль частиц в 1 л (для сравнения: концентрация молекул газа при н. у. составляет $\sim 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

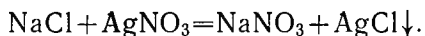
³ Коагуляцией называется слипание коллоидных частиц при их столкновении.

Энергия взаимодействия (притяжения) сталкивающихся частиц может уменьшаться при адсорбции на их поверхности молекул других веществ, особенно поверхностноактивных (ПАВ); при этом поверхность из лиофобной может стать лиофильной с соответствующим повышением стабильности системы. Этим пользуются для стабилизации гидрофобных золей, например золотого гидрозоля прибавлением крахмала, желатина и т. п.

Одним из важнейших факторов стабильности лиофобных золей служит наличие электрического заряда на их частицах. Так как все частицы данного золя имеют одинаковую химическую природу, они заряжены одноименно и при сближении испытывают действие отталкивающей силы. Заряд может возникнуть по разным причинам.

Если дисперсная фаза и дисперсионная среда вещества — диэлектрики, то механизм возникновения заряда тот же, что при трении двух диэлектриков; вещество с меньшей диэлектрической проницаемостью заряжает отрицательно, с большей — положительно.

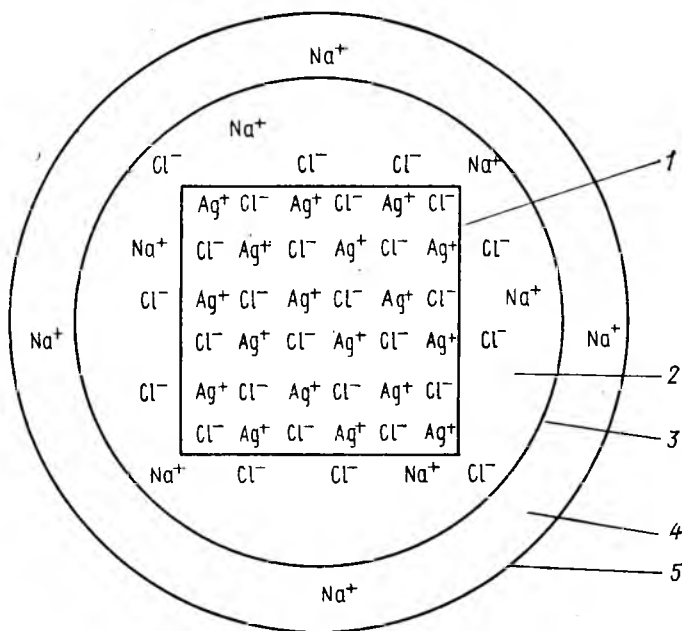
Заряд коллоидной частицы может быть обусловлен ее строением. Рассмотрим в качестве примера строение частицы золя хлорида серебра. При сливании растворов хлорида натрия и нитрата серебра образуется нерастворимый в воде хлорид серебра:



При некоторых условиях (оптимальная концентрация исходных растворов, скорость смешения и т. д.) кристаллы AgCl имеют коллоидные размеры, осадок не выпадает и образуется золь. На рис. 12.3 очень схематично показано строение его частицы в случае избытка хлорида натрия. Центральная часть частицы — ядро — представляет собой кристалл AgCl , в узлах кубической решетки которого находятся положительно заряженные ионы серебра и отрицательные ионы хлора. На поверхности этого кристалла могут адсорбироваться имеющиеся в растворе ионы Na^+ , NO_3^- и Cl^- (при избытке NaCl).

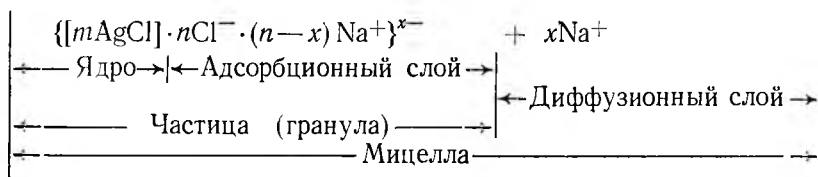
В первую очередь будут адсорбироваться те ионы, которые могут образовать прочное (следовательно, малорастворимое или слабодиссоциированное) соединение с ионами кристалла. Это не Na^+ , так как возможное соединение NaCl — хорошо растворимый сильный электролит; это по той же причине не NO_3^- (соединение AgNO_3). Это только ионы Cl^- , так как соединение AgCl малорастворимо. Эти ионы и образуют *адсорбционный слой*; но не только они, так как при этом на частице возник бы слишком большой электрический заряд, который компенсируется, но не полностью ионами противоположного знака (Na^+). Частица (часто называемая *гранулой*), таким образом, оказывается заряженной, в данном случае отрицательно. При избытке нитрата серебра адсорбировались бы преимущественно ионы Ag^+ и заряд частицы оказался бы положительным. Даже при эквивалентных количествах исходных веществ из-за разных свойств ионов

преимущественно адсорбируются одни (в рассмотренном случае это ионы Cl^-) и заряд все равно возникает. Наличие заряда, как указывалось выше, обуславливает стабильность золя.



12.3. Схема строения частицы золя AgCl . 1 — ядро, 2 — адсорбционный слой, 3 — гранула, 4 — диффузионный слой, 5 — мицелла

Заряженная частица (гранула) золя вместе с эквивалентным количеством противоионов, находящихся в растворе, называется *мицеллой*, химический состав которой может быть записан так:



Рассмотренный механизм возникновения заряда является *адсорбционным*.

Существует и другой механизм, характерный для коллоидных частиц, образованных веществами — слабыми электролитами, которыми могут быть нерастворимые неорганические и органические кислоты и основания. Заряд гранул таких зелей обусловлен электролитической диссоциацией ионогенных групп соответствующих веществ. Поэтому, например, золь кремневой кис-

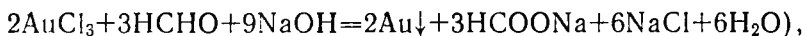
лоты заряжен отрицательно, а гидроксида железа — положительно.

Прибавление к золю с гранулами, имеющими электрический заряд, любого электролита вызывает увеличение концентрации ионов, заряженных противоположно заряду гранулы, что приводит к уменьшению последнего и тем самым понижению стабильности коллоидной системы вплоть до ее разрушения, выражающегося в коагуляции золя и выпадении осадка. При этом чем выше заряд прибавленных противоионов, тем сильнее они адсорбируются на грануле, разряжая ее. И соотношение концентраций ионов, необходимых для разрушения золя, как установлено экспериментально, оказывается приблизительно обратно пропорционально 6-й степени их заряда ($C_{z=1}:C_{z=2}:C_{z=3} \approx 700:10:1$). Сами же эти концентрации достаточно малы и составляют $\sim 0,001-0,1$ моль/л.

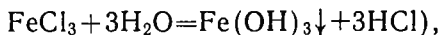
Существуют три главных способа получения лиофобных золь. Задача при этом состоит в получении частиц коллоидных размеров.

Первый способ заключается в диспергировании, измельчении вещества. Это может достигаться механическим воздействием, например истиранием в коллоидных мельницах, или каким-либо другим, например распылением металла в электрической дуге.

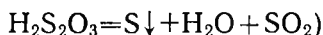
Второй способ состоит в проведении химической реакции, по которой образуется вещество, не взаимодействующее с растворителем. Это может быть реакция обмена (вышеприведенная реакция получения золя AgCl), окислительно-восстановительная (например золь золота может быть получен по реакции



необратимого гидролиза (например



разложения (например



и др.

Во всех этих случаях образуется золь, а не осадок лишь при правильно выбранных концентрациях и условиях проведения реакций, так как именно они определяют скорость роста и, следовательно, размер частиц нерастворимых продуктов реакций.

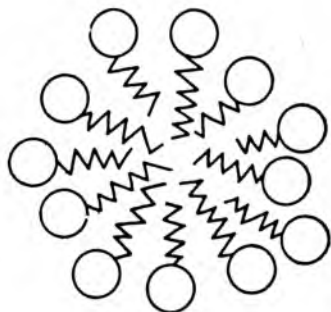
Третий способ получения золя — замена растворителя. Так, если в большой объем воды прибавить небольшое количество раствора канифоли в спирте, то образуется гидрозоль канифоли, которая в воде нерастворима.

ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Лиофильные вещества, т. е. вещества с высокой энергией сольватации, в общем случае являются растворимыми и не могут, таким образом, участвовать в коллоидной системе.

Лиофильные коллоидные системы характерны для дисперсной фазы, образованной молекулами с резко выраженной *дифильностью*. Под дифильностью понимают свойство одной части молекулы быть лиофильной, а другой лиофобной по отношению к дисперсионной среде. Дифильными являются так называемые поверхностно-активные вещества (ПАВ), например, мыла, а также алкилсульфаты, алкилбензосульфонаты и др.

Молекула мыла, например, калиевая или натриевая соль жирной кислоты с длиной углеводородной цепи $C_{12}-C_{20}$. Она имеет гидрофильную часть — карбоксильную группу $-COO^-$ и гидрофобную — углеводородный радикал $-C_nH_{2n+1}$. При взаимодействии мыла с водой происходит его растворение с образованием на первом этапе (до $C \leq 10^{-2}-10^{-3}$ моль/л) истинного молекулярного раствора. Дальнейшее повышение концентрации приводит к *мицеллообразованию*: возникают ассоциаты, содержащие 20—100 и более молекул мыла и имеющие коллоидные размеры; их схематическое строение показано на рис. 12.4, где кружком обозначена гидрофильная группа и ломаной линией — углеводородная гидрофобная цепь.



12.4. Схема строения мицеллы ПАВ

Благодаря гидрофильности наружной оболочки мицеллы поверхностная энергия, обуславливающая возрастание энтальпии при образовании поверхности, оказывается сниженной за счет энергии гидратации, и реализуется случай $\Delta H < T\Delta S$ и $\Delta G < 0$ — самопроизвольный процесс образования коллоидной системы.

С ростом содержания ПАВ, т. е. концентрации мицелл в растворе, происходит на определенной стадии их сцепление, образуется объемная пространственная сетка — *гель*, который при дальнейшем удалении дисперсионной среды (воды) переходит в твердую фазу — кристалл (кристаллогидрат) мыла. Все эти переходы обратимы, что и дало название лиофильным коллоидным системам как обратимым коллоидам.

Как уже упоминалось выше, ПАВ, адсорбируясь на поверхности других веществ, изменяют свойства последней, делая ее лиофильной или лиофобной и облегчая или соответственно затрудняя их перевод в мелкодисперсное состояние, что широко используется в технике.

В заключение главы отметим, что существование обратимых лиофильных коллоидных систем демонстрирует отсутствие границы между истинными (молекулярными) и коллоидными системами, т. е. существует непрерывный ряд: механическая смесь — грубодисперсная система — лиофобная коллоидная система — лиофильная коллоидная система — раствор.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**§ 1. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Физико-химический анализ, по определению Н. С. Курнакова (1860—1941), — это раздел общей химии, который занимается изучением соотношений между составом и измеряемыми свойствами равновесных систем, результатом чего является графическое построение соответствующей диаграммы состав — свойство. Физико-химический анализ — это, по сути, геометрический метод исследования химических превращений, под общим названием объединены методы исследования химического взаимодействия веществ по любым измеряемым свойствам системы.

Для суждения о характере взаимодействия веществ в физико-химическом анализе изучаются разные физические свойства, чувствительные к изменению состава системы. В качестве таких свойств используются температуры фазовых превращений (например, плавления), теплоты образования, теплопроводность, теплоемкость, электросопротивление, плотность, коэффициент теплового расширения, твердость и др. Сюда следует добавить методы исследования макро- и микроструктуры: нейтронографию, рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализ, ЯМР, γ-резонансную спектроскопию, электронную микроскопию, метод высокотемпературной калориметрии, измерение магнитной восприимчивости, точки Кюри и т. д.

На основании учения о гетерогенных равновесиях Гиббса, руководствуясь правилом фаз, Н. С. Курнаков предложил строить диаграммы состояния и диаграммы состав — свойство и по ним судить о характере химического взаимодействия компонентов. Изучение диаграмм состав — свойство имеет большое значение для синтеза новых соединений. На основе полученной диаграммы можно сознательно выбрать условия образования и выделения соответствующего вещества.

В настоящее время часто так и поступают: открыв с помощью физико-химического анализа новое вещество и условия его существования, это вещество выделяют для детального исследования некоторых его свойств. Таким путем найдены, например, многие металлические сплавы с определенными свойствами, полупроводниковые, керамические и многие другие материалы. Но не только новые соединения представляют интерес. Механические смеси, растворы — жидкие и твердые — имеют самостоятельное значение в химии и технике, и сведения, которые о них дают диа-

граммы состав — свойство, являются исходным пунктом для развития теоретических знаний и практического использования этих веществ.

§ 2. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Заслуга создания физико-химического анализа как метода исследования химических превращений принадлежит академику Н. С. Курнакову (начало XX в.). Господствующий до этого времени препаративный метод в химии позволил синтезировать большое количество неорганических и органических соединений. Об индивидуальности веществ, полученных препаративными методами, судили по постоянству их химического состава и физических свойств (температуры плавления, кипения и др.). Однако препаративный метод не дает сведений о природе образующихся фаз и областях их устойчивости. Здесь требуется применение метода физико-химического анализа, метода построения диаграмм состав — свойство.

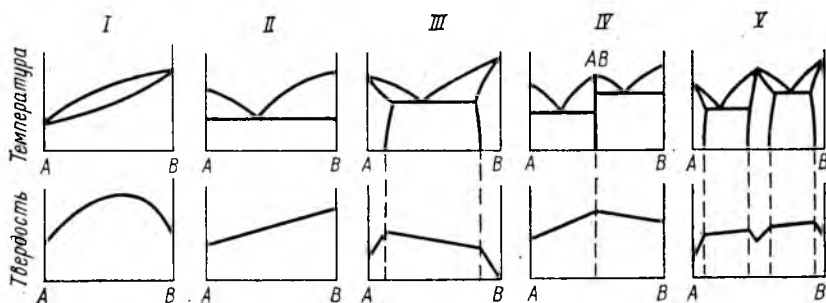
Систематическое изучение количественных соотношений между составом веществ и физическими свойствами началось в XVIII в. основополагающими в этой области являются труды М. В. Ломоносова и А. Лавуазье. М. В. Ломоносов в 1748 г. сформулировал закон сохранения массы и энергии. Он же первый сформулировал основную задачу физико-химического анализа как «установление зависимости свойств от состава системы для выяснения природы составляющих ее частей». К сожалению, труды М. В. Ломоносова оставались долгое время неизвестными и были опубликованы Б. Н. Меншуткиным лишь в 1904 г.

Немаловажную роль в развитии физико-химического анализа сыграли исследования Д. И. Менделеевым зависимости удельных весов смесей спирта с водой от состава раствора; удельного веса и вязкости растворов SO_2 в воде. На основании наличия перегибов на кривых состав — свойство Д. И. Менделеев установил образование гидратов серной кислоты определенного состава.

Теоретической основой физико-химического анализа послужили классические работы Дж. В. Гиббса (1873—1876), в которых автор, исходя из обоих начал термодинамики, вывел основные законы, которым подчиняются равновесия в гетерогенных системах, образованных двумя или несколькими компонентами, дал понятие о фазах и компонентах и установил правило фаз.

Большую роль в дальнейшем развитии теории физико-химического анализа сыграли работы Н. С. Курнакова и его учеников по изучению металлических, солевых и жидких систем. Измеряя физические свойства (электропроводность, термоэлектродвижущую силу, коэффициент расширения, температуру плавления и др.) и нанося их величины как функции состава на диаграмму, Н. С. Курнаков получил диаграммы состав — свойство, вид ко-

торых тесно связан с характером химического взаимодействия компонентов. На основании систематических исследований Н. С. Курнаков впервые установил закономерности, получившие название законов Курнакова. Так, в случае образования компонентами непрерывного ряда твердых растворов (рис. 13.1, I) изменение свойств происходит по плавным кривым, выпуклым или вогнутым к оси состава; при образовании механической смеси свойства меняются аддитивно (рис. 13.1, II); наличие химических соединений отмечается «сингулярными», особыми точками на кривой свойств (рис. 13.1, IV). В случае ограниченной растворимости компонентов изменение свойств идет по комбинации III—V (рис. 13.1). Переход из однофазной области в другую отмеча-



13.1. Диаграмма состав—свойство: I для непрерывного ряда твердых растворов; II — для механической смеси; III — для ограниченной растворимости; IV—V — для химических соединений

ются изломами на кривой состав — свойство. Такие диаграммы получили название химических диаграмм.

На основании изучения строения диаграмм состав — свойство Н. С. Курнаковым были сформулированы два принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия, лежащие в основе построения диаграмм состав — свойство.

Принцип непрерывности: согласно этому принципу при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются непрерывно (см. рис. 13.1, I).

Принцип соответствия (или корреляции) гласит, что каждому комплексу сосуществующих фаз отвечает определенный геометрический образ (рис. 13.1, V).

§ 3. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Прежде чем перейти к рассмотрению n -мерных систем (одно-, двух- и трехкомпонентных), остановимся на понятиях «фаза», «компонент», «гетерогенные и гомогенные системы».

Фазы. Фазой называется совокупность всех однородных частей системы, одинаковых во всех точках по составу и по всем химическим и физическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей некоторой поверхностью (поверхностью раздела). Например, в системе, состоящей из воды и льда, все куски льда образуют одну фазу, а вода — другую фазу.

Система, содержащая одну фазу, называется *гомогенной*. Системы, содержащие несколько фаз, являются *гетерогенными*.

Компоненты. Состав физико-химических систем принято характеризовать числом компонентов. Компонентами системы будут те вещества, из которых при данных условиях могут образовываться все фазы системы и которые, не будучи способны превращаться друг в друга, могут переходить совершенно независимо или в переменных относительных количествах из одной какой-либо фазы в другую. Другое определение: компоненты — независимые составные части системы. Число компонентов может изменяться от одного до бесконечности. В зависимости от числа компонентов системы подразделяются на одно-, двух-, трех- и многокомпонентные. Состав физико-химических систем, или для краткости просто систем, принято выражать химическими формулами компонентов, абстрагируясь от их агрегатного состояния, например: $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$, $\text{Ti} - \text{H}$, $\text{Cu} - \text{Al} - \text{Mg}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ и т. п.

Перейдем теперь к одному из важнейших законов гетерогенного равновесия — правилу фаз.

Правило фаз оперирует с основными понятиями о компоненте, фазе и числе степеней свободы. Два первых понятия определены выше. Остается истолковать понятие о числе степеней свободы. Как известно, состояние системы характеризуется некоторыми величинами — *параметрами* (давление, удельный объем, температура, концентрация и т. д.). Если дана какая-нибудь конкретная система, то не все эти параметры можно выбрать произвольно. Рассмотрим систему, состоящую из жидкой воды и водяного пара, находящихся в равновесии. Выбрав определенную температуру, мы уже лишаем себя возможности выбрать произвольно и давление, не изменяя числа фаз, так как каждой температуре отвечает определенное давление, при котором обе указанные фазы (жидкая фаза и пар) могут находиться в равновесии, а именно давление насыщенного пара. Поэтому увеличить давление при этой температуре удастся лишь после того, как весь пар сконденсируется в чистую воду. Таким же образом понизить давление (оставляя постоянной температуру) можно только после испарения всей жидкой воды. Следовательно, имея ту или иную систему, можно произвольно задать лишь определенное число характеризующих ее параметров.

Под термодинамическими *степенями свободы* (или просто степенями свободы) подразумеваются независимые параметры системы, находящейся в термодинамическом равновесии, кото-

рые могут принимать произвольные значения в определенном интервале, причем число фаз не изменяется. Таким образом, *число степеней свободы* — это число, указывающее, скольким параметрам, характеризующим состояние равновесной системы, можно давать произвольные значения без того, чтобы число фаз в системе изменилось.

Число фаз, число компонентов и число степеней свободы связаны правилом фаз:

$$\Phi + C = K + 2. \quad (13.1)$$

Правило фаз: в изолированной равновесной системе число фаз плюс число степеней свободы равно числу компонентов плюс два. Состояние равновесия в конденсированных системах, состоящих только из твердых и жидких фаз, малочувствительно к изменению давления. Здесь число независимых внешних факторов уменьшается до одного и правило фаз выражается соотношением

$$\Phi + C = K + 1. \quad (13.2)$$

Будучи фундаментальным положением учения о гетерогенных равновесиях, правило фаз играет большую роль при анализе различных диаграмм состояния, которые обычно строят в координатах состав — температура и которые изображают на плоскости или в пространстве фазовые равновесия в различных системах в зависимости от их химического состава и температуры. *Правило фаз позволяет определить максимально возможное число равновесных фаз системы в заданных условиях.* Оно позволяет контролировать правильность экспериментального построения диаграмм состояния и устранять возможные ошибки в изображении фазовых равновесий.

В однокомпонентных системах отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая из модификаций является особой фазой. Так, вода образует шесть различных модификаций льда, сера кристаллизуется в ромбической и моноклинной формах и т. д. Каждая из перечисленных модификаций устойчива в определенных интервалах температур и давлений.

Максимальное число фаз, возможное в равновесной однокомпонентной системе, можно найти с помощью правила фаз (13.1). В данном случае число компонентов K равно единице, поэтому в однокомпонентных системах число фаз и число степеней свободы связаны соотношением

$$C = 3 - \Phi. \quad (13.3)$$

При пользовании этой формулой получают следующие результаты:

Φ	C	характер равновесия
1	2	дивариантное

2	1	моновариантное
3	0	нонвариантное

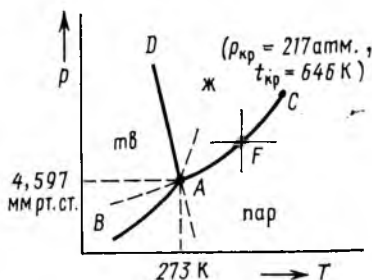
Четыре и большее число фаз в однокомпонентной системе не могут находиться в равновесии друг с другом.

В случае однокомпонентной системы, в уравнение состояния входят три переменные: например температура T , давление p и концентрация C ; или T , p и мольный объем V . Любые две из них можно рассматривать как независимые переменные, а третью — как их функцию. В большинстве случаев в качестве независимых переменных принимают температуру и давление. Откладывая значение этих двух переменных по двум осям прямоугольной системы координат, получаем двумерную (плоскую) диаграмму, каждая точка на плоскости которой выражает условия (сочетание температуры и давления), при которых находится система. Плоская диаграмма состояния однокомпонентной системы позволяет определить возможное число и характер фаз при выбранных условиях, но никак не отражает объем системы, а следовательно, и изменения объемов при переходе от одной фазы к другой. Эти изменения могут быть очень значительными, например при переходе жидкости или кристаллов в пар. Так, при 273 К $V_{\text{пар}}/V_{\text{вода}}=1240$.

Состояние системы на плоской диаграмме изображается точкой, называемой фигуративной (например, точка F на рис. 13.2). На диаграмме состояния воды нонвариантному равновесию отвечает точка A , так называемая тройная точка. Моновариантным равновесиям на диаграмме состояния воды (см. рис. 13.2) отвечают линии AB , AC , AD . Дивариантным равновесиям отвечают определенные участки плоскости (так называемые поля той или иной фазы): поле жидкости — CAD , поле пара — CAD , поле льда — DAB .

Таким образом, на диаграмме состояния каждой фазе отвечает определенный геометрический образ — участок плоскости, линии — отвечают двум фазам, находящимся в равновесии; точка — трем фазам, также находящимся в равновесии. Это утверждение составляет сущность принципа соответствия.

Линии испарения, возгонки и плавления сходятся в точке A , графически изображающей нонвариантное равновесие тройной системы твердая фаза — жидкость — пар. Эти три фазы могут находиться в равновесии при вполне определенных условиях (температуре и давлении, равных для воды $273,0098\text{ К}$ и $4,597\text{ мм рт. ст.}$ ($610,5\text{ Па}$)). Кривые моновариантных равнове-



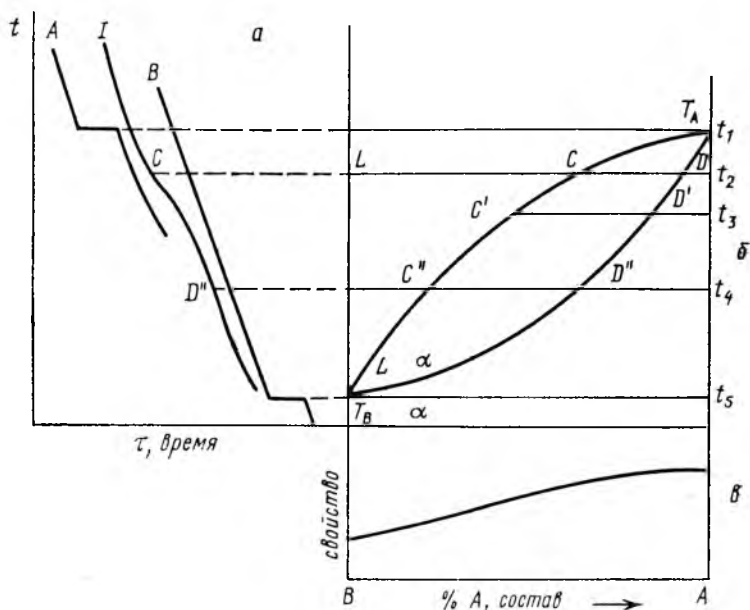
13.2. Диаграмма p - T для однокомпонентных систем

сий, сходящиеся в тройной точке, расположены таким образом, что каждая из этих кривых за тройной точкой обязательно проходит между двумя другими кривыми. На рис. 13.2 показано пунктиром возможное расположение продолжения этих кривых для веществ типа воды.

§ 4. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Если в качестве свойства взять температуру плавления некоторой физико-химической системы, то соответственно можно получить диаграмму плавкости данной двухкомпонентной системы, причем ее вид будет различен для каждого случая химического взаимодействия компонентов. Рассмотрим эти случаи.

Для определения температур плавления используют обычно метод термического анализа. Он заключается в снятии кривых нагревания и охлаждения в координатах температура — время.



13.3. Диаграмма состояния с непрерывным рядом твердых растворов: *а* — кривые охлаждения; *б* — диаграмма плавкости; *в* — диаграмма состав—свойство

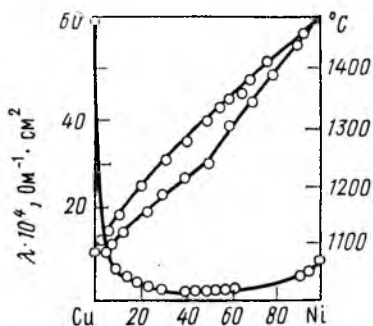
На рис. 13.3, *а* приведены примеры таких кривых. Вначале температура плавно понижается (кривая *I*), в точке *C* появляется излом, вызванный выделением тепла в результате кристаллизации, процесс кристаллизации продолжается до температуры, отвечающей точке *D''*, при дальнейшем понижении температуры кривая охлаждения плавно понижается. Так можно получить кривые охлаждения для ряда составов физико-химической системы. Для сравнения приведены кривые охлаждения чистых компонентов *A* и *B*. Они отличаются наличием горизонтальной площадки, отвечающей температуре кристаллизации. Имея подобные кривые, можно получить серию точек начала и конца кристаллизации, соединив которые, можно получить две кривые (рис. 13.3, *б*). Верхняя кривая

$T_A C T_B$ описывает зависимость температур начала кристаллизации сплавов от их состава. Это линия *ликвидуса*. Нижняя кривая $T_A D' T_B$ описывает зависимость температур конца кристаллизации. Она называется линией *солидуса*.

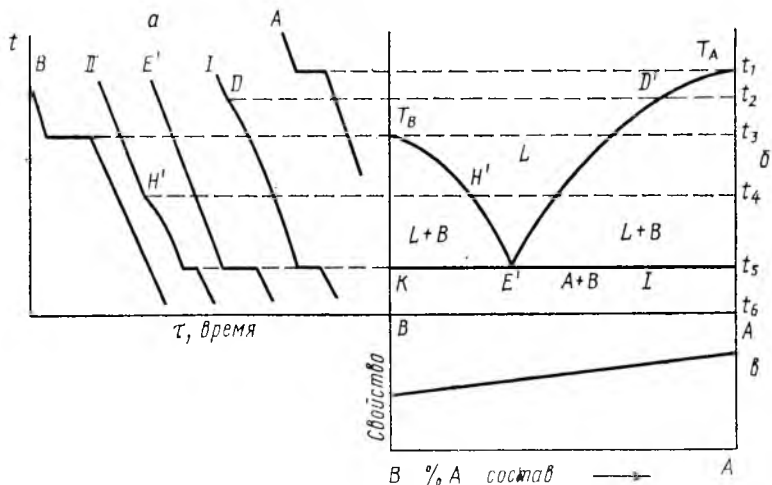
Таким образом, можно получить *диаграмму плавкости* (см. рис. 13.3, б) для случая образования компонентами непрерывного ряда твердых растворов. Линии ликвидуса и солидуса разделили диаграмму на три части, или три поля: выше линии ликвидуса — однофазное поле жидкого состояния L , ниже линии солидуса — однофазное поле твердого состояния, или твердых растворов α . Среднее поле представляет собой область сосуществования двух фаз — жидкости и кристаллов твердого раствора $L + \alpha$. Подобные диаграммы называются диаграммами состояния двухкомпонентных систем. Следовательно, диаграммы состояния представляют собой графическое изображение сосуществующих фаз в зависимости от факторов равновесия. Их строение подчиняется правилу фаз.

Классическим примером образования непрерывного ряда твердых растворов можно считать систему Cu—Ni (рис. 13.4). Линия ликвидуса системы Cu—Ni состоит из плавной кривой, соединяющей точки плавления чистых компонентов так, как и линия солидуса. В зависимости от механизма образования и кристаллической структуры различают несколько типов твердых растворов: твердые растворы замещения, внедрения и вычитания. В системе медь — никель образуются твердые растворы замещения путем замещения в кристаллической решетке атомов одного металла — растворителя Ni атомами другого металла — Cu .

В современной технике сплавы со структурой твердых растворов находят широкое применение благодаря особым свойствам. Они коррозионностойки, пластичны.



13.4. Диаграмма плавкости и электропроводности (λ) системы Cu—Ni



13.5. Диаграмма состояния эвтектического типа: а — кривые охлаждения; б — диаграмма плавкости; в — диаграмма состав—свойство

Эвтектические смеси. Теперь рассмотрим случай, когда компоненты А и В в жидком состоянии смешиваются неограниченно, а в твердом состоянии образуют механическую смесь. Диаграммы состояния этого типа называются эвтектическими.

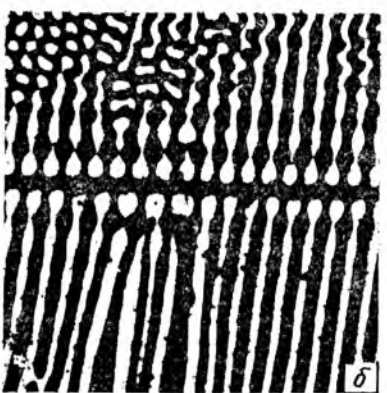
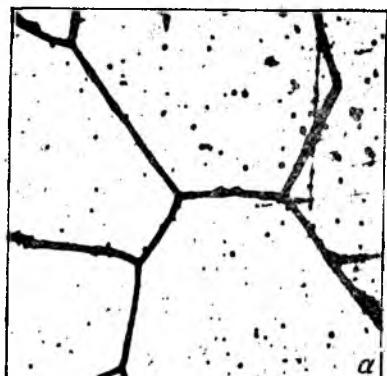
Представленная на рис. 13.5, б диаграмма данного типа показывает, что кривая ликвидуса системы состоит из двух ветвей: $T_{\Delta}E'$ — кристаллизации из расплава компонента А; $T_{\text{в}}E$ — компонента В. Эти две линии пересекаются в точке E' — эвтектической точке, наиболее низкой по температуре плавления. Солидус представлен одной горизонтальной прямой KEt_5 . Все поле диаграммы состояния разбивается на 4 области: одна однофазная — жидкость L, остальные — двухфазные $L+A$; $L+B$; $A+B$.

Построение диаграммы подобного типа можно осуществить с помощью кривых охлаждения (рис. 13.5, а).

Кристаллизация заканчивается при эвтектической температуре образованием двухфазных образцов, состоящих из смеси кристаллов компонентов А и В. Соответственно имеются одно бивариантное равновесие в поле L с двумя степенями свободы, три моновариантных равновесия и одно нонвариантное — эвтектическое: $L \rightleftharpoons A+B$. Там сосуществуют одновременно три фазы: одна жидкая и две твердые А и В.

Процесс кристаллизации эвтектической смеси отмечается горизонтальной площадкой на кривой охлаждения как нонвариантное равновесие. Кристаллизация образцов, за исключением образцов эвтектического состава, протекает в интервале температур от t_1 до t_5 . При этом состав жидкой фазы изменяется по кривой ликвидуса от T_{Δ} до точки E' , состав твердой фазы отвечает ординате чистого компонента А. Количество твердой и жидкой фаз можно определить также по правилу отрезков.

В дополнение к термическому анализу для построения диаграммы состояния подобного типа полезно привлечь микроскопический анализ. Суть этого метода состоит в том, что механическим шлифованием и полированием готовится зеркальная поверхность образца и затем, после предварительного действия на нее травителя, изучается под микроскопом. При этом выбирается травитель (например, кислота), который преимущественно растворяет ту или иную фазу. Выявленная таким образом структура образцов имеет определенный вид для каждого случая взаимодействия компонентов между собой (рис. 13.6). Чистые компоненты и твердые растворы на



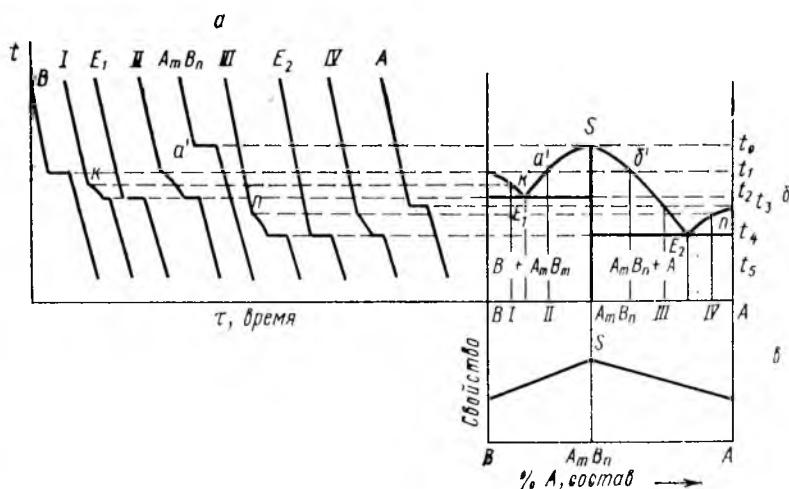
13.6. Микроструктура сплавов: а — твердый раствор; б — эвтектическая смесь; в — смесь А+В

их основе имеют полиэдрическую структуру (рис. 23.6, а). Образец эвтектического состава (рис. 13.6, б) характеризуется одновременной кристаллизацией А и В, поэтому имеет специфическую структуру эвтектической смеси: мелкую, пластинчатую (может быть и зернистая). Образец II (см. рис. 13.5) (доэвтектический) имеет две структурные составляющие: первичные крупные кристаллы компонента А и эвтектическую смесь (рис. 13.6, в).

Образцы эвтектических систем вследствие низких температур плавления используются как флюсы в металлургии, низкотемпературные охлаждающие смеси (например, $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$), электроконтакты, электропрерыватели и др. Сплав Вуда, являющийся многокомпонентной эвтектикой, состоящей из четырех компонентов: висмута, кадмия, олова и свинца, плавится при 68°C . Эвтектическая смесь галлия с индием находится в жидком состоянии при комнатной температуре.

Образование конгруэнтно плавящегося соединения A_mB_n из расплава. Пусть соединение A_mB_n образует с чистыми компонентами А и В диаграммы простого эвтектического типа. Тогда строение диаграммы (рис. 13.7, б) будет иметь следующий вид. На кривой ликвидуса имеется дополнительный участок E_1SE_2 , отвечающий процессу выделения из расплава кристаллов химического соединения A_mB_n . По ординате химического соединения диаграмма как бы разделяется на две самостоятельные диаграммы эвтектического типа $A-A_mB_n$ и A_mB_n-B . В левой части нет компонента В как составляющего, в правой — компонента А.

Кривая охлаждения сплава состава A_mB_n аналогична чистым компонентам (рис. 13.7, а). На кривых свойств он отличается особыми сингулярными точками



13.7. Диаграмма состояния с образованием конгруэнтно плавящегося химического соединения АВ: а — кривые охлаждения; б — диаграмма плавокости; в — диаграмма состав—свойство

ми максимума или минимума (рис. 13.7, в). Подобная точка имеется и на кривой ликвидуса в случае, если соединение A_mB_n не склонно к диссоциации в твердом состоянии.

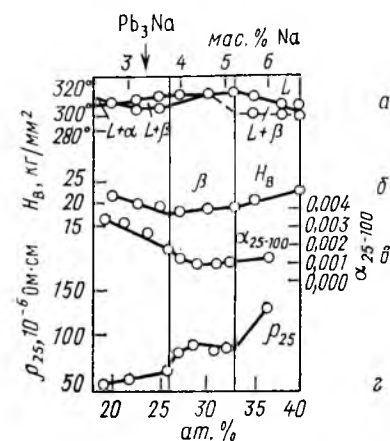
Подобные соединения Н. С. Курнаков называл *дальтонидами* в том случае, если их состав отвечал закону кратных отношений, если на кривых свойств им отвечали сингулярные точки, а кристаллическая структура отличалась от исходных компонентов по своему типу и характеризовалась упорядоченным расположением атомов и максимумом упорядоченности.

Впоследствии в отличие от обычных валентных соединений металлов с неметаллами подобные соединения металлов друг с другом стали называться *металлическими*, или *интерметаллическими*. Они могут растворять в себе исходные компоненты и образовывать твердые растворы на своей основе — тоже фазы переменного состава — дальтонидные фазы, но с упорядоченным расположением атомов в решетке и сингулярностью свойств.

Изучение подобных диаграмм позволило Н. С. Курнакову установить новые фазы переменного состава в системе натрий — свинец (рис. 13.8), таллий — висмут и др. Эти фазы (β) характеризовались отсутствием сингулярных точек и были названы *бертоллидами*.

Среди интерметаллических соединений в настоящее время открыто большое количество соединений со специфическими свойствами. Можно прямо сказать, что существование многих областей современной техники обязано интерметаллическим соединениям. Это прежде всего соединения с полупроводниковыми, сверхпроводниковыми свойствами и жаропрочные соединения.

Диаграммы состояния, отражающие химическую природу взаимодействия компонентов, служат в современной технике научной основой выбора сплавов для промышленности. Например, система железо — углерод, сплавы которой — стали и чугуны — являются основой черной металлургии. Диаграмма состояния



13.8. Свойства сплавов системы свинец—натрий: *а* — плавкость; *б* — твердость; *в* — температурный коэффициент сопротивления; *г* — электросопротивление

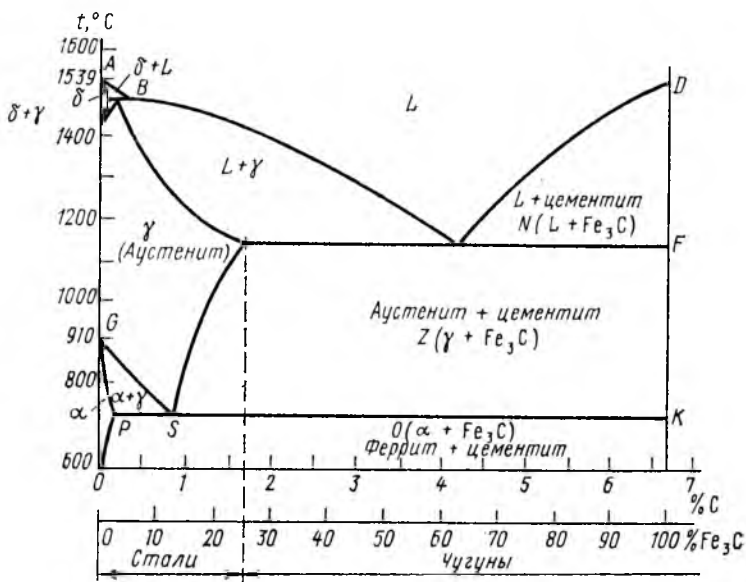
системы железо — углерод (рис. 13.9) подробно изучена до 6,66 мас. % углерода, т. е. до химического соединения цементита Fe_3C и представляется обычно в виде двух диаграмм $Fe-Fe_3C$ (цементитная) или $Fe-C$ (графитная). Эти диаграммы простые эвтектические. Линия ликвидуса состоит из двух ветвей, пересекающихся в точке при 4,3% углерода.

Наличие полиморфных модификаций железа приводит к усложнению диаграммы, прилегающей к ординате чистого железа. Каждая модификация железа взаимодействует с углеродом, образуя δ -, γ - и α -твердые растворы. Последние часто называют аустенитом (γ -твердый раствор) и ферритом (α -твердый раствор); превращение γ - в α -твердый раствор происходит в точке *S*, которая называется эвтектичной точкой (0,9% C). Таким образом, все поле диаграммы имеет следующие фазовые области: жидкость *L*; $L+\delta$; $L+\gamma$; $L+Fe_3C$; $\delta+\gamma$; $\gamma+Fe_3C$; $\alpha+\gamma$; $\alpha+Fe_3C$.

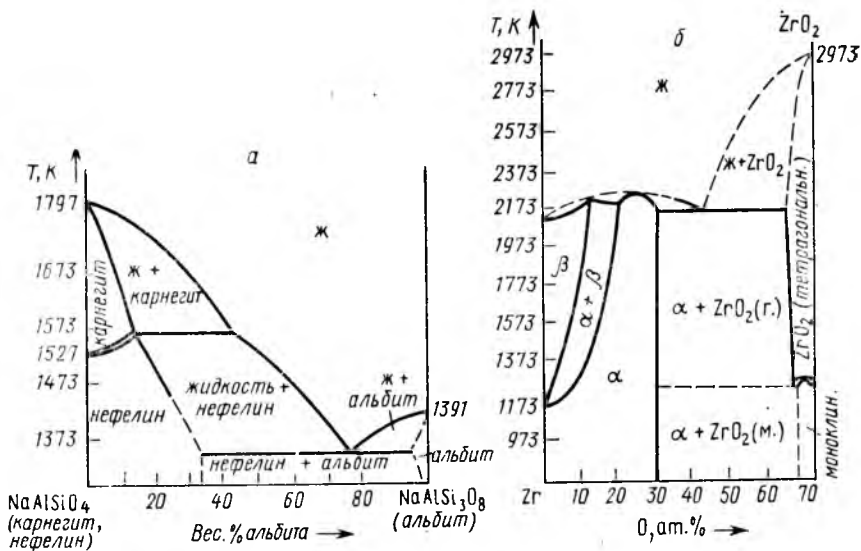
Диаграмма состояния системы железо — углерод дает возможность рационально классифицировать технические сплавы железа с углеродом на стали и чугуны. Сталями называются сплавы, содержащие до 1,7% углерода, т. е. такие, которые не содержат эвтектики $\gamma+Fe_3C$, называемой ледебуритом. Сплавы с содержанием углерода больше 1,7% называют чугунами. В них присутствует эвтектика ледебурит.

Рассмотренные типы диаграмм состояний — главнейшие типы химического взаимодействия в бинарных системах. Реально существующие диаграммы состояний чаще всего имеют сложное строение, являющиеся комбинацией рассмотренных основных типов диаграмм состояния (рис. 13.10, *а*, *б*).

Диаграммы растворимости двойных систем. Обычно термин «диаграммы растворимости» применяется для диаграмм таких систем, в которых один из компонентов при обычных условиях — жидкость. Эти диаграммы, по существу, являются диаграммами плавкости конденсированных систем, если не считать их с давлением пара и строить их как изобары при атмосферном давлении. Те и другие выражают связь концентрации насыщенных растворов с температурой.



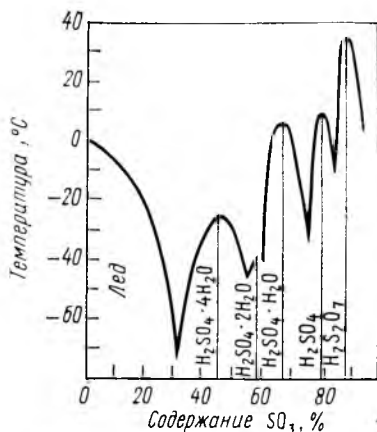
13.9. Часть диаграммы состояния системы железо — углерод



13.10. Диаграммы состояния систем: а — NaAlSiO_4 (нефелин) — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит); б — Zr-O

Диаграммы растворимости могут быть выведены тем же способом, что и диаграммы плавкости, из кривых изобарных потенциалов.

Кривая растворимости на таких диаграммах аналогична кривой ликвидуса на диаграммах конденсированных систем. Классическим примером диаграмм этого типа является диаграмма растворимости SO_2 в H_2O , установленная Д. И. Менделеевым (рис. 13.11).



13.11. Диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$

§ 5. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Способ изображения тройных систем

Состав тройных сплавов определяется двумя переменными величинами, концентрациями двух компонентов, содержание третьего компонента определяется дополнением суммы двух до 100%. Поэтому составы сплавов системы должны быть изображены на плоскости, а свойства — откладываться перпендикулярно к плоскости концентраций, в результате чего получится диаграмма состояний в пространстве с сечением трехгранной призмы.

Наиболее распространенный метод изображения концентрации в тройных системах — изображение при помощи равностороннего треугольника с углами 60° .

Главные типы диаграмм состояния трехкомпонентных систем

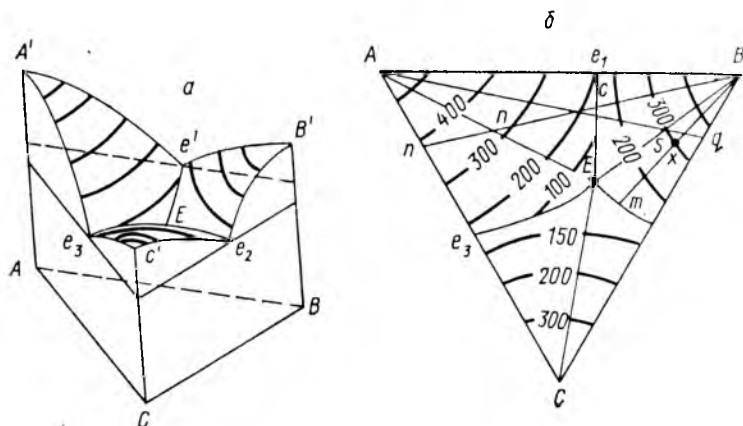
Большое количество возможных комбинаций двойных систем, образующих тройные, не дает возможности в пределах настоящего учебника рассмотреть даже основные типы тройных диаграмм и заставляет остановиться только на некоторых примерах.

Полная взаимная растворимость компонентов в жидком состоянии и полная нерастворимость в твердом. На рис. 13.12, *a* изображена пространственная диаграмма состояний этого типа. На гранях призмы изображены соответствующие бинарные диаграммы. Эвтектические точки бинарных систем являются источниками эвтектических линий в пространственной диаграмме, опускающихся к тройной эвтектической точке в средней части диаграммы. Выделению компонентов в тройной пространственной диаграмме отвечают поля поверхности ликвидуса ($A'e_1Ee_3$, $B'e_1Ee_2$, $C'e_2Ee_3$) (см. рис. 13.12, *a*).

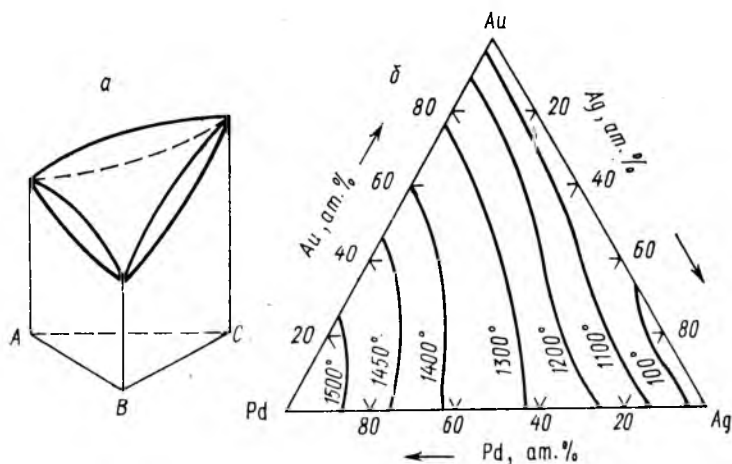
Вследствие неудобства пользования перспективными изображениями пространственных диаграмм, обычно пользуются проекцией этой диаграммы на плоскость концентрационного треугольника. Так, на рис. 13.12, *b* представлена проекция поверхности ликвидуса — эвтектических линий (e_1E , e_2E , e_3E) и эвтектической точки E на плоскости концентрационного треугольника. Для более полной характеристики поверхности ликвидуса изотермы, т. е. линии одинаковых температур начала кристаллизации, могут быть спроектированы на концентрационный треугольник.

Полная взаимная растворимость компонентов как в жидком, так и в твердом состоянии. Этот случай представлен на рис. 13.13, *a*. Он гораздо проще, чем предыдущий, так как в трехгранной призме мы имеем две поверхности — ликвидус и солидус, отвечающие началу и концу кристаллизации всякого тройного твердого раствора. На гранях изображены двойные диаграммы непрерывных твердых растворов, образованных компонентами. Линии ликвидус и солидус этих диаграмм являются границами пересечения поверхностей ликвидус и солидус с гранями призмы. На концентрационный треугольник могут быть спроектированы изотермы поверхности ликвидус или солидус, или линии одинако-

вых значений каких-либо физических свойств (твердости, электросопротивления и др.). На рис. 13.13, б нанесены изотермы поверхности ликвидус системы золото—палладий—серебро, которая является типичным представителем системы,



3.12. Диаграмма состояния тройной системы с тройной эвтектикой: *a* — объемная диаграмма; *б* — проекция поверхности ликвидуса системы с тройной эвтектикой на треугольник состава

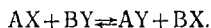


13.13. Диаграмма состояния тройной системы с непрерывными рядами твердых растворов: *a* — объемная диаграмма; *б* — изотермы поверхности ликвидуса тройной системы Pd—Au—Ag

образующей непрерывные ряды твердых растворов. Отдельные разрезы тройной системы, не проходящие через углы концентрационного треугольника, будут представлять собой незамкнутые петли линий ликвидус и солидус (рис. 13.14, а). В разрезах, проходящих через углы диаграммы, сторона петли, относящаяся к чистому компоненту, будет замкнута (рис. 13.14, б).

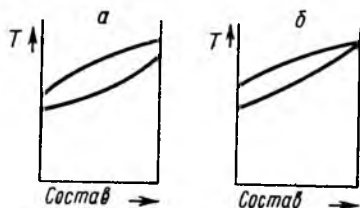
§ 6. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

Взаимными системами называются системы, в которых может идти реакция обмена, например между двумя солями без общего аниона AX и BY :

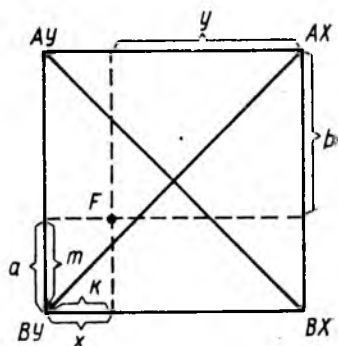


Пары солей, формулы которых стоят в одной и той же части химического уравнения (AX и BY или AY и BX), называются взаимными парами солей.

Взаимными могут быть не только солевые, но и металлические, содержащие интерметаллиды, окисные, силикатные и органические, если в них есть части, одно- или многоатомные, способные замещать друг друга. Взаимные системы обозначаются формулами, в которых слева от одной или двух вертикальных черт стоят символы катионов, справа — анионов. Например, формула $K, Mg \parallel Cl, SO_4$.



13.14. Политермические сечения тройной диаграммы с непрерывным рядом твердых растворов



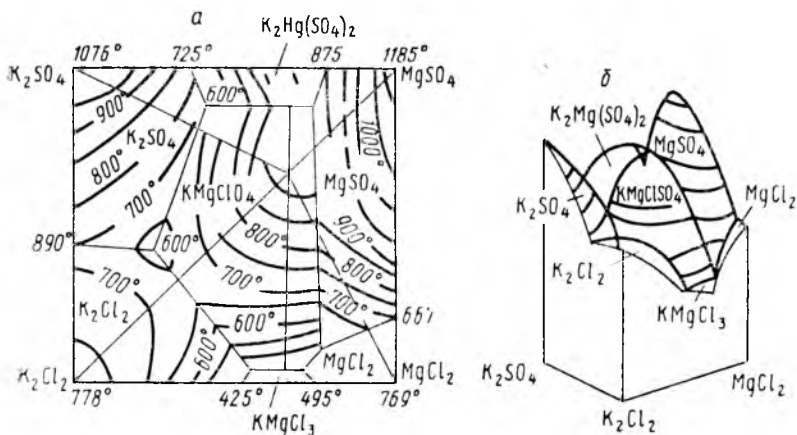
13.15. Изображение состава в четверных системах

означает взаимную систему, состоящую из хлоридов и сульфатов калия и магния. Эта система будет трехкомпонентной. Число компонентов определяется как число составных частей, уменьшенное на число независимых реакций, которые могут идти с их участием. В приведенном примере число составных частей равно четырем, а число реакций — единице.

Состав изображается в квадрате (рис. 13.15), вершины которого соответствуют моль-эквивалентам четырех солей реакции обмена, стороны двойным системам, содержащим общий ион. Такой квадрат называется квадратом Йенеке. На концах каждой диагонали стоят формулы солей без общего иона. Состав, выраженный в мольных процентах трех солей, изображается точкой.

Диаграммы состояния взаимных систем строятся так же, как диаграммы простых тройных систем: на перпендикулярах к квадратной диаграмме состава откладывают соответствующие температуры и через полученные таким образом точки проводят плавные поверхности. Построенные поверхности вместе с расположенными между ними объемами состояния образуют пространственную диаграмму, которая своим строением сходна с диаграммами простых тройных систем.

Процессы, сопровождающие кристаллизацию, аналогичны процессам в тройных системах. На рис. 13.16 в качестве примера приведена диаграмма состояния системы $K, Mg \parallel Cl, SO_4$: а) — плоская диаграмма и б) — пространственная.



13.16. Диаграмма состояния системы $KCl-K_2SO_4-MgSO_4-MgCl_2$ ($K, Mg \parallel Cl - | SO_4^{2-}$): а — плоская; б — объемная

Здесь образуются конгруэнтно плавящееся соединения, содержащие все четыре иона, и, кроме того, соединения только из хлоридов и только из сульфатов. На пространственной диаграмме хорошо виден купол, образуемый соединением из четырех ионов.

§ 7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ НАУКИ

В настоящее время круг объектов, при изучении которых применяется построение диаграмм состав — свойство, расширился и распространился на все отделы неорганической химии, химической технологии (включая силикаты, удобрения), петрографию, на ряд объектов органической химии. В последние десятилетия метод физико-химического анализа широко используется в сравнительно новых областях: химии полупроводников, теории и технике выращивания монокристаллов, радиохимии, синтезе сегнетозлектриков. Диаграммы состояния используются преимущественно в современном материаловедении при создании новых материалов с заранее заданными свойствами (таких как композиционные материалы различных типов, материалы, полученные методом сверхбыстрой закалки и т. д.), отличающихся тем, что они включают в свой состав, как правило, большое число компонентов. Системы с числом компонентов четыре и выше называются многокомпонентными. Их изучение и построение затруднено, во-первых, сложностями графического изображения и, во-вторых, большим объемом экспериментальной работы. Здесь на помощь физико-химическому анализу могут быть привлечены методы математического планирования эксперимента, позволяющие строить

модели поверхностей свойств в виде алгебраических уравнений. Одним из преимуществ аналитического описания перед обычно принятым геометрическим представлением результатов является возможность определения свойств из уравнения непосредственным расчетом. При этом резко сокращается трудоемкость эксперимента.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ

§ 1. ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАК ПРОВОДНИКИ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

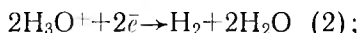
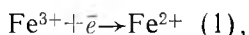
Вещества, через которые прохождение электрического тока вызывает их передвижение в виде ионов (*ионная проводимость*) и химические превращения в местах входа и выхода тока (электрохимические реакции), называются *электролитами*. К ним относятся растворы кислот, оснований и солей в воде и некоторых других растворителях, расплавленные соли и некоторые твердые соли и оксиды (AgCl , BaCl_2 , Ag_2S , ZnO).

В электролитах электричество переносится положительными ионами (катионами) и отрицательными ионами (анионами). Это так называемая *биполярная проводимость*. Наряду с этим имеется и *униполярная проводимость*, при которой переносчиком тока являются либо катионы (AgCl), либо анионы (BaCl_2). Известны также вещества со *смешанной проводимостью* (Ag_2S , ZnO , Cu_2O). В некоторых солях (CuCl) при нагревании наблюдается переход от ионной проводимости к смешанной.

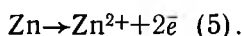
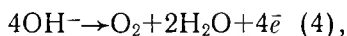
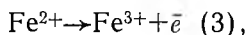
Электролиты являются *проводниками второго рода*. Это могут быть как чистые вещества, так и растворы. С точки зрения классификации электролитов они подразделяются на четыре группы: водные растворы электролитов, неводные растворы электролитов, расплавленные электролиты, твердые электролиты.

Прохождение электрического тока через электролиты сопровождается в местах входа и выхода тока электрохимическими реакциями. Последние протекают на границе электрод (проводник первого рода) — электролит (проводник второго рода). Эти реакции состоят в обмене электронами между электродом и ионами (молекулами) в растворе. При этом на аноде электроны переходят от иона (молекулы) к электроду, а на катоде — от электрона к иону (молекуле). Примерами таких реакций являются

катодные (восстановление):



анодные (окисление):



Материал электрода может участвовать в электрохимической реакции (5) или быть инертным (1—4). В последнем случае на поверхности электрода могут выделяться металлы или газы. Совокупность двух электрохимических реакций, из которых одна протекает на катоде, а другая — на аноде, дает химическую реакцию электролиза. Зависимость между количеством электричества, проходящего через раствор, и количествами веществ, выделяющихся на электродах, определяется *законами Фарадея*.

Первый закон Фарадея. Количества веществ, выделяющихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор электролита.

Второй закон Фарадея. Количества различных веществ, выделенных одним и тем же количеством электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам. При этом прохождение через электролит 96 500 кулонов электричества (26,8 ампер-часа) приводит к выделению на электродах 1 моль-экв любого вещества. Это количество электричества называется *фарадеем*, или *числом Фарадея* (F).

Законы Фарадея выражаются уравнением:

$$m = \frac{\Delta Q}{F}, \quad (14.1)$$

где m — масса выделившегося на электроде вещества в граммах; Δ — эквивалент вещества; Q — количество кулонов электричества, прошедшего через электролит; F — число Фарадея, равное 96 500 кулонов.

Если учесть, что

$$Q = I\tau,$$

где I — сила тока в амперах, τ — время в секундах, то уравнение (14.1) можно записать в виде

$$m = \frac{\Delta I\tau}{F}. \quad (14.2)$$

Так как $\Delta = A/n$, где A — атомная масса элемента, n — его зарядность в соединении, то уравнение (14.2), в свою очередь, преобразуется в уравнение:

$$m = \frac{AI\tau}{nF}.$$

При $IT = 1$ Кл масса выделившегося будет составлять

$$M = \frac{A}{nF},$$

или, что то же, $M = \Delta/F$.

Величина M называется *электрохимическим эквивалентом* вещества. Электрохимический эквивалент вещества — это масса вещества, выделившегося на электроде при прохождении через электролит одного кулона электричества.

Отношение количества выделившегося вещества к количеству, теоретически вычисленному на основании второго закона Фа-

радея, называется выходом по току. Его можно выразить уравнением

$$L = \frac{mF}{I\tau\varepsilon} 100\%,$$

где L — выход по току.

На характер электродных процессов при электролизе большое влияние оказывают растворитель, природа электродов, плотность тока на электродах (сила тока, отнесенная к единице поверхности).

§ 2. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Свойства растворов неэлектролитов с концентрацией растворенного вещества меньше, чем 0,001 мольных долей, хорошо подчиняются законам Рауля, Генри, Вант-Гоффа. Однако этим законам не подчиняются растворы электролитов. Так, вычисленные значения упругости пара (P), температур кипения (T^k) и заморзания (T^z), осмотического давления растворов электролита ($p^{осм}$) всегда оказываются заниженными по сравнению с опытными. В связи с этим Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент i , показывающий, во сколько раз расчетные значения p , T^k , T^z , $p^{осм}$ ниже опытных¹. Им было установлено, что для водного раствора электролита данной концентрации справедливы соотношения:

$$i = \frac{\Delta T_{оп}^z}{\Delta T_{теор}^z} = \frac{\Delta T_{оп}^k}{\Delta T_{теор}^k} = \frac{p_{оп}^{осм}}{p_{теор}^{осм}} = \frac{\Delta P_{оп}}{\Delta P_{теор}}. \quad (14.3)$$

Сказанное иллюстрируется данными, приведенными в табл. 14.1.

Таблица 14.1

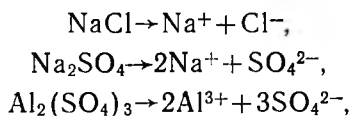
Значение изотонических коэффициентов для водных растворов некоторых веществ $c_m=1$

Растворенное вещество	$T_{оп}^z$	$T_{теор}^z$	$i = \frac{T_{оп}^z}{T_{теор}^z}$
$C_6H_{12}O_6$	1,86	1,86	1
$C_{12}H_{22}O_{11}$	1,86	1,86	1
NaCl	1,86·2	1,86	2
Na_2SO_4	1,86·3	1,86	3
$Al_2(SO_4)_3$	1,86·5	1,86	5

Из таблицы видно, что при одной и той же концентрации водные растворы солей показывают значительные отклонения от за-

¹ Поправочный коэффициент Вант-Гоффа i называют *изотоническим коэффициентом*.

конов Рауля. Между тем эти отклонения являются кажущимися, если принять идею Аррениуса о возможности диссоциации электролитов в растворах. Действительно, если по закону Рауля изменение температуры кипения или замерзания пропорционально концентрации растворенного вещества, то можно предположить, что электролиты диссоциируют так, что из одной исходной молекулы получаются 2, 3, 5 частиц согласно уравнениям



и тогда ΔT^3 должны соответственно возрастать.

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса следующие.

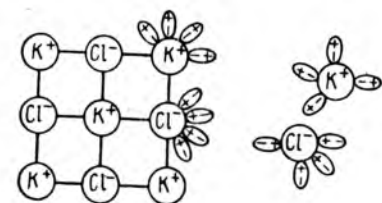
1. Электролиты в растворах распадаются на ионы (диссоциируют).

2. Диссоциация является неполной, при этом молекулы и ионы находятся в термодинамическом равновесии и к ним применим закон действующих масс, выраженный через концентрации.

3. Наличие ионов в растворе предопределяет его электропроводность.

Остановимся подробнее на этих положениях.

В водных растворах диссоциация происходит под влиянием полярных молекул растворителя (рис. 14.1). Силы электростатического взаимодействия и силы теплового движения молекул растворителя способствуют переводу ионов из кристалла в раствор. При такой модели основным условием диссоциации является полярность растворителя. Тот же электролит NaCl в неполярном растворителе не будет диссоциировать. Так, NaCl, растворенный в бензоле (дипольный момент которого равен нулю), не будет диссоциировать.



14.1. Схема диссоциации солей

Ионы — это заряженные частицы. Наличие заряда существенно меняет исходные свойства частицы. Например, хлор весьма агрессивен — применяется как ОВ, в то же время отрицательно заряженный атом хлора — анион хлора — не ядовит. Атом Na активен и разлагает воду, тогда как положительно заряженный атом натрия — катион натрия — этой способностью не обладает.

Согласно теории Аррениуса, электролиты распадаются на ионы не полностью. Для оценки полноты диссоциации им введе-

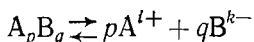
но понятие «степень диссоциации». Степень диссоциации определяется как отношение:

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число растворенных молекул}}$$

Условно можно считать, что сильные — это электролиты, степень диссоциации которых $>0,7$; слабые — это электролиты, степень диссоциации которых $<0,3$, и, наконец, электролиты средней силы характеризуются величиной α , лежащей в пределах $0,3-0,7$. С этой точки зрения к сильным электролитам относятся почти все соли, кроме, например, CdCl_2 , HgCl_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, большинство минеральных кислот, таких как H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, некоторые минеральные кислоты, такие как H_2CO_3 , H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3AsO_3 , H_3AsO_4 , HF , многие основания, NH_4OH и вода.

Поскольку, согласно теории Аррениуса, в водных растворах нет полной диссоциации растворенных молекул на ионы, сам процесс диссоциации есть процесс обратимый, к которому применим закон действующих масс.

Если записать уравнение диссоциации электролита в общем виде



и применить закон действующих масс, то константа диссоциации будет выражаться соотношением

$$K_C = \frac{C_{\text{A}^{t+}}^p \cdot C_{\text{B}^{k-}}^q}{C_{\text{A}_p\text{B}_q}}$$

где C — концентрация ионов и непродиссоциированных молекул. Концентрация ионов C связана с исходной аналитической концентрацией C_0 соотношением

$$C = C_0 \alpha.$$

Подставляя это соотношение в выражение для константы диссоциации K_C , получим

$$K_C = \frac{C_0^p \alpha^p C_0^q \alpha^q}{(1 - \alpha) C_0}$$

и после соответствующих преобразований

$$K_C = \frac{C_0^{p+q-1} \cdot \alpha^{p+q}}{1 - \alpha}$$

В частном случае для бинарного электролита типа АВ, когда $p = q = 1$, будем считать

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C_0. \quad (14.4)$$

Приведенное уравнение связывает константу диссоциации со степенью диссоциации и исходной концентрацией электролита. Для слабого электролита величиной α в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей, и тогда выражение (14.4) примет вид

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_c}{C_0}}. \quad (14.5)$$

Из приведенного выражения следует, что с увеличением исходной концентрации степень диссоциации уменьшается.

Если выразить концентрацию через разбавление f , приняв, что разбавление обратно пропорционально концентрации $f = 1/C_0$, то связь степени диссоциации с константой диссоциации будет выражаться уравнением

$$\alpha \approx \sqrt{K_c f}.$$

Приведенное уравнение выражает закон разбавления *Оствальда*, согласно которому степень диссоциации слабого электролита растет пропорционально корню квадратному из разбавления.

Наличие ионов в растворе предопределяет электропроводность растворов электролитов. Говоря об электропроводности растворов, нужно отметить две ее разновидности: удельную, обозначаемую $R_{уд}$, и эквивалентную, обозначаемую через λ . *Удельная электропроводность* есть электропроводность столбика раствора в 1 см^3 , помещенного между электродами, находящимися на расстоянии 1 см :

$$R_{уд} = C_i(U^+ + U^-), \quad (14.6)$$

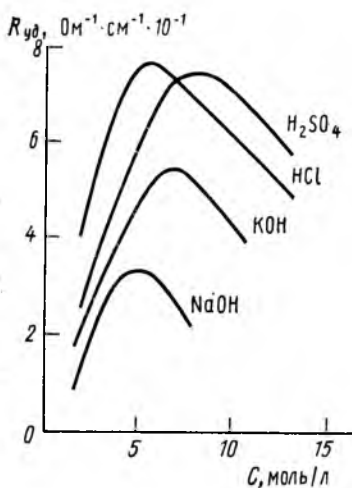
где подвижность U есть произведение абсолютной скорости ионов на число Фарадея $U = vF$. Удельная электропроводность зависит от концентрации электролита и, как правило, проходит через максимум (рис. 14.2). Это становится понятным, если учесть, что ионная концентрация связана с аналитической через степень диссоциации α . Тогда уравнение (14.6) можно написать так:

$$R_{уд} = C_0 \alpha (U^+ + U^-).$$

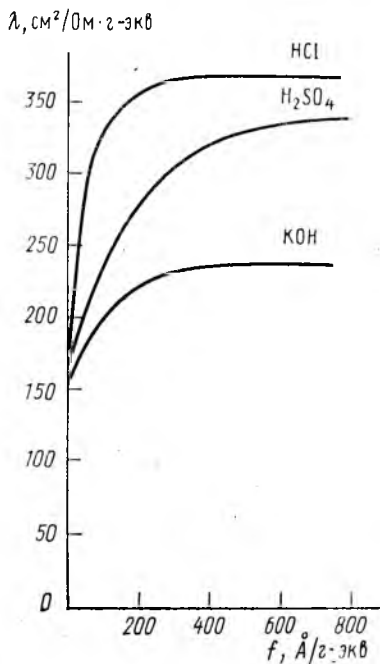
Очевидно, на восходящей ветви электропроводность возрастает, так как преобладает влияние концентрации, увеличение которой приводит к возрастанию ионной концентрации. На нисходящей ветви начинает преобладать влияние степени диссоциации, которая при достаточно большом увеличении концентрации сильно уменьшается.

Эквивалентной электропроводностью называется, электропроводность такого раствора, который содержит 1 моль-эквивалент растворенного вещества и помещен между электродами, находящимися на расстоянии 1 см. Эквивалентная электропроводность связана с удельной соотношением

$$\lambda = R_{уд} / C_0 = \alpha (U^+ + U^-).$$



14.2. Зависимость удельной электропроводности водных растворов некоторых электролитов от концентрации



14.3. Зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов некоторых электролитов от разведения

Если разбавлять раствор, то степень диссоциации возрастает и в пределе, при бесконечном разбавлении, когда $\alpha=1$, приведенное выше выражение примет вид

$$\lambda_{\infty} = U_{\infty}^+ + U_{\infty}^-.$$

Это соотношение выражает закон Кольрауша, который гласит, что эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме предельных подвижностей ионов. Графическое изображение закона Кольрауша приведено на рис. 14.3. Предельные подвижности U_{∞}^+ и U_{∞}^- измеряются в тех же единицах, что и λ_{∞} , т. е. в $\text{см}^2 / \text{Ом} \cdot \text{моль-эquiv}$, в отличие от абсолютных подвижностей U^+ и U^- , измеряемых в $\text{см}^2 / \text{с} \cdot \text{В}$.

Подвижность является важнейшей характеристикой ионов, отражающей их участие в электропроводности электролита. В водных растворах все ионы, за исключением ионов H_3O^+ и OH^- , обладают подвижностью одного порядка (несколько сантиметров в час). В табл. 14.2 приведены предельные подвижности некоторых ионов в воде.

Из таблицы видно, что предельные подвижности ионов аналогично удельной электропроводности электролитов всегда увеличиваются с ростом температуры, в то время как электропро-

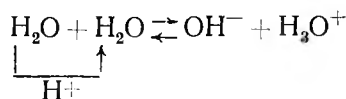
Таблица 14.2

Предельные подвижности ионов в воде

Ион	U_∞		Ион	U_∞ :5°C	Ион	U_∞ 25°C
	25°C	55°C				
H_3O^+	350	480	Mg^{2+}	54	OH^-	198
Li^+	39	67	Ca^{2+}	60	F^-	55
Na^+	50	87	Cu^{2+}	57	Cl^-	76
K^+	74	119	Zn^{2+}	53	Br^-	78

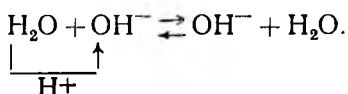
водность металлов, наоборот, уменьшается. Положительный температурный коэффициент подвижности ионов можно объяснить уменьшением вязкости электролита с температурой. Из таблицы видно также, что предельная подвижность OH^- и особенно H_3O^+ аномально высока. Аномально высокая подвижность ионов гидроксония и гидроксила может быть объяснена эстафетным механизмом переноса протона.

Процесс диссоциации воды протекает по схеме



и сводится к переходу протона от одной молекулы воды к другой. Образующиеся ионы гидроксония непрерывно обмениваются протонами с окружающими молекулами воды. При наложении напряжения возникает направленное движение, при котором протон начинает двигаться по направлению к катоду вдоль силовых линий поля, осуществляя тем самым перенос электричества. Электричество здесь переносится в основном не ионами гидроксония (хотя они также участвуют в переносе электричества), а протонами, перескакивающими от одной молекулы воды к другой по силовым линиям поля. Благодаря такому эстафетному (цепному) движению протона увеличивается и электропроводность растворов. Аналогичным образом можно объяснить и большую

подвижность ионов OH^- с той лишь разницей, что здесь протон перескакивает от молекулы воды к иону гидроксила



Большая электропроводность кислот и оснований объясняется именно эстафетным механизмом переноса протонов.

Наряду с подвижностью важной характеристикой ионов является их *число переноса*. Поскольку в водных растворах электролитов электричество переносится и положительными и отрицательными ионами, существенно знать, каково участие в этом процессе ионов данного знака. Принято, что *число переноса иона* (j) — это отношение количества электричества, переносимого ионами данного типа, к общему количеству электричества, прошедшего через электролит. Для аниона это будет $j_- = Q_-/Q$, для катиона $j_+ = Q_+/Q$. Так как $Q = Q_+ + Q_-$, то для вещества, распадающегося на ионы двух родов, будет соблюдаться равенство

$$j_- + j_+ = \frac{Q_- + Q_+}{Q} = 1.$$

Числа переноса и подвижности связаны соотношениями

$$j_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}, \quad j_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}.$$

Другими словами, число переноса равно отношению подвижности данного иона к сумме подвижностей аниона и катиона. Числа переноса, как и подвижности, являются функцией концентрации и температуры. Числа переноса ионов некоторых электролитов приведены в табл. 14.3.

Степень диссоциации и изотонический коэффициент Вант-Гоффа связаны соотношением

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1}, \quad (14.7)$$

где k — число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы (формульной единицы). Это одно из важных соотношений классической теории Аррениуса. Оно позволяет определить α различными методами. Так, если обратиться к выражению (14.3), то можно видеть, что имеется возможность определить i , а следовательно, и α по осмотическому давлению, по температурам кипения и замерзания растворов, а также по упругости пара. Кроме того, α может быть определена и методом электропро-

Таблица 14.3

Числа переноса для некоторых электролитов

Электролит	i_+	i_-
HCl	0,82	0,18
ZnCl ₂	0,28	0,72
NaCl	0,40	0,60
KCl	0,5	0,5

водности, поскольку, как указывалось выше, электропроводность зависит от α .

Таким образом, классическая теория электролитической диссоциации позволила разумно объяснить закономерности, которые казались отклонениями от законов Рауля, Генри, Вант-Гоффа. Она в свое время была шагом вперед и сыграла большую роль в развитии учения о растворах. Вместе с тем теория электролитической диссоциации Аррениуса не может объяснить ряд экспериментальных фактов. Так, трудно себе представить, чтобы такой электролит, как KCl или $NaCl$, распадался в воде не полностью. Диэлектрическая постоянная воды много больше, чем кристалла, т. е. силы электростатического взаимодействия ионов Na^+ и Cl^- в растворе весьма слабы, и поэтому в воде молекулы $NaCl$ не могут образовываться.

Далее согласно классической теории константа диссоциации не должна зависеть от концентрации, между тем опыт показывает, что это не всегда так: например, при увеличении концентрации соли KCl в реакции $KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$ K_c возрастает:

$d_{\text{нормальн}}$	K_c
10^{-3}	$4,8 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	$1,6 \cdot 10^{-1}$
10^{-1}	$5,5 \cdot 10^{-1}$

Точные измерения показывают, что даже такая слабая кислота, как уксусная, не сохраняет постоянным значение K_c при изменении концентрации. Классической теорией трудно объяснить зависимость константы диссоциации от температуры. Согласно теории увеличение температуры должно приводить к возрастанию K_c , поскольку в основе теории лежит представление о том, что ионы в растворах ведут себя аналогично газам. Между тем кривая зависимости K_c от температуры, например для случая уксусной кислоты, проходит через максимум.

Наконец, величины α , вычисленные различными методами, должны совпадать, т. е. $\alpha_{\text{осм}} = \alpha_{\text{электропр}} = \alpha_{\text{криоск}} = \alpha_{\text{упр}}$. В действительности же различия в ряде случаев весьма существенны.

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Современная теория электролитов, называемая еще статистической теорией электролитов, связана с именами Дебая и Гюккеля. В ней обращено особое внимание на то, что в растворах электролитов имеются заряженные частицы и что здесь поэтому действуют не только силы теплового характера, но и силы электростатические, вызванные присутствием заряженных частиц. Одна из основных причин, обусловивших трудности в классической теории, состояла в том, что в ней учитывались только силы теплового характера. Применение выражения $pV = RT$ к растворам электролитов означало, что ионы в растворе обладают кинети-

ческой энергией и двигаются беспорядочно аналогично молекулам в газах. Между тем наличие заряда у движущихся частиц требует учета вклада, связанного с потенциальной энергией. Учитывая это, современная теория оперирует такими важными понятиями, как *активность* (a) и *коэффициент активности* (f_a). При этом коэффициент активности включает в себя все те силы, которые действуют в системе, и в первую очередь силы электростатического взаимодействия между ионами. Коэффициент активности связан с концентрацией соотношением

$$a = f_a C, \quad (14.8)$$

где a — активность².

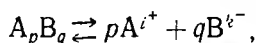
Чем меньше f_a , тем больше силы электростатического взаимодействия между ионами, и только когда он становится равным единице, этими силами можно пренебречь, так как активность становится равной концентрации. При пользовании понятиями активности и коэффициента активности электролита типа АВ следует обращаться к следующим выражениям:

$$\text{активность катиона } a_+ = f_a C_+,$$

$$\text{активность аниона } a_- = f_a C_-,$$

$$\text{активность электролита } a_{\pm} = C^2 f_a f_{a_-}.$$

В общем виде для электролита, диссоциирующего по уравнению



$$a_{A_p B_q} = a_{A^{i+}}^p a_{B^{k-}}^q = C^{p+q} f_{A^{i+}}^p f_{B^{k-}}^q.$$

В настоящее время имеются трудности в экспериментальном определении коэффициентов активности ионов, а отсюда и самой активности. Поэтому вначале определяют экспериментально коэффициент активности электролита в целом f_a , рассчитывают его активность a , а затем различными путями оценивают a_+ и a_- . Для этого вводится понятие среднего коэффициента активности $f_{a_{\pm}}$ и средней активности a_{\pm} .

Для электролита АВ

$$f_{a_{\pm}} = \sqrt{f_{a_+} f_{a_-}},$$

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-}.$$

Для электролита $A_p B_q$

$$f_{a_{\pm}} = \sqrt[p+q]{f_{a_+}^p f_{a_-}^q},$$

$$a_{\pm} = \sqrt[p+q]{a_+^p a_-^q}.$$

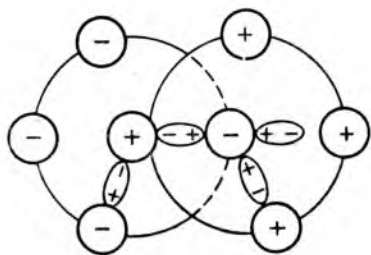
² Активность — диалектически более емкое понятие, чем концентрация, потому что учитывает не только количественную, но и качественную сторону процесса.

После ряда преобразований можно получить соотношение, связывающее активность электролита $A_p B_q$ с активностями и коэффициентами активности катионов и анионов и их средними величинами

$$a_{A_p B_q} = a_+^p a_-^q = a_{\pm}^{p+q} = C^{p+q} f_{\pm}^{p+q}.$$

Таким образом, активность и коэффициент активности — это новые понятия, используемые в современной теории электролитов. Новым понятием, которым пользуются в современной теории электролитов, является и понятие «ионная атмосфера».

В реальном растворе электролита идет борьба двух сил. Электрические силы стремятся создать такое распределение, при котором каждый ион окружен только ионами противоположного знака. Однако этому противодействует хаотическое тепловое движение ионов, приводящее к беспорядочному распределению. Эти противоположные тенденции приводят к тому, что около каждого иона образуется своеобразная ионная атмосфера, в которой преобладают ионы, противоположно заряженные по отношению к центральному иону. При этом каждый из ионов, составляющих ионную атмосферу, в свою очередь, сам является центром своей ионной атмосферы. Молекулы растворителя находятся в пространстве между ионами атмосферы; и не только заполняют это пространство, но и взаимодействуют с ними, образуя сольваты, что отражается как на свойствах ионов, так и на свойствах самих молекул растворителей (рис. 14.4). Очевидно, в случае силь-



14.4. Схема ионной атмосферы

ных электролитов ионная атмосфера сгущена; с разбавлением ионная атмосфера становится все более диффузной, так как силы теплового характера начинают превалировать над электростатическими силами. Именно поэтому разбавленные растворы электролитов хорошо описываются классической теорией.

Таким образом, второе существенно новое положение, выработанное современной теорией электролитов, — это положение о том, что ионы распределены в объеме раствора (в каждый данный момент) не хаотически, а в соответствии с законами кулоновского взаимодействия. Отсюда методом статистической физики найдено распределение ионов противоположного знака вокруг каждого отдельного иона.

Математический аппарат теории Дебая и Гюккеля весьма сложен. Мы ограничимся лишь анализом одного из выражений для коэффициента активности, которое имеет вид

$$\ln f_a = - \frac{Z^2 e^3}{(DkT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000} \sum CZ^2}, \quad (14.9)$$

где Z — зарядность иона, e — заряд электрона, D — диэлектрическая постоянная, T — температура, k — постоянная Больцмана, N_A — число Авогадро, C — концентрация иона. Как видно из формулы, f_a является функцией многих переменных. Минус, стоящий перед выражением, показывает, что увеличение диэлектрической постоянной и температуры увеличивает коэффициент активности, так как уменьшаются силы электростатического взаимодействия. Наоборот, увеличение заряда ионов приводит к увеличению сил электростатического взаимодействия, а следовательно, и к уменьшению величины f_a . Подкоренное выражение $\sum CZ^2$ характеризует *ионную силу* раствора. Очевидно, чем больше ионная сила раствора, тем больше электростатическое взаимодействие ионов в растворе и, следовательно, тем меньше коэффициент активности.

Понятие ионной силы было сформулировано на основе эмпирических данных Льюиса и Рендалла:

$$M = 1/2 \sum CZ^2.$$

Одна и та же ионная сила раствора может быть создана различными электролитами. Например, в соответствии с выражением смесь 0,1 моль CaCl_2 и 0,1 моль HCl характеризуется ионной силой:

$$M = 1/2 (0,1 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2 \cdot 2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,8/2 = 0,4.$$

Такую же ионную силу можно создать смесью 0,1 моль растворов ZnCl_2 и KCl . Это свойство распространяется и на коэффициент активности. Другими словами, коэффициент активности одинаков для всех растворов с одинаковой ионной силой. Бренстед эмпирически пришел к формуле, связывающей коэффициент активности с концентрацией:

$$\ln f_a = -0,5 \sqrt{\sum CZ^2}.$$

В этой формуле значение концентрации находится под знаком радикала, как и в формуле Дебая. Более того, значения f_a , вычисленные по обеим формулам, очень близки.

В свете статистической теории Дебая и Гюккеля отмеченные выше трудности классической теории становятся преодолимыми. Так, в случае растворов электролитов при установлении равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами в законе действующих масс должны фигурировать не концентрации, а активности³:

³ Обычно активности иона или молекулы выступают как концентрации, соответственно которым они действуют в химических реакциях. Например, актив-

$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

или

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{H}^+] f_{\text{H}^+}}{[\text{CH}_3\text{COOH}] f_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

K_a называется термодинамической константой в отличие от K_c , которую обычно называют классической константой диссоциации.

Из табл. 14.4 видно, что термодинамическая константа остается постоянной, тогда как классическая с изменением концентрации заметно изменяется.

Теория Дебая показывает, что различия в величинах α , полученные криоскопическим методом, измерением электропроводности, осмотического давления,

Таблица 14.4

Термодинамические константы диссоциации CH_3COOH в водном растворе при 25°C

c	λ	$K_c \cdot 10^5$	$K_a \cdot 10^5$
$2,8 \cdot 10^{-5}$	210	1,768	1,752
$2,2 \cdot 10^{-4}$	99	1,781	1,751
$2,4 \cdot 10^{-3}$	32	1,808	1,750
10^{-2}	48	1,797	1,751

бы точно в 2 раза больше рассчитанного, т. е. $i = P_{\text{оп}}/P_{\text{теор}} = 2$, между тем $i < 2$.

Теория Дебая и Гюккеля правильнее объясняет максимум на кривой зависимости удельной электропроводности от концентрации. Если в случае слабых электролитов максимум можно объяснить сменой преимущественного влияния концентрации на степень диссоциации, то в случае сильных электролитов ($\alpha=1$) остается только влияние концентрации. Максимум в этом случае может быть вызван влиянием концентрации ионов на их подвижность, которая уменьшается с возрастанием концентрации ионов.

Более строго влияние концентрации объясняется с позиций существования ионной атмосферы. С повышением концентрации плотность ионной атмосферы возрастает. При беспорядочном движении ионов ионная атмосфера не движется вместе с центральным ионом как одно целое. При движении ион покидает свою ионную атмосферу и непрерывно на пути своего движения создает новую. Разрушение старой и воссоздание новой ионной

ность ионов Na^+ и Cl^- в 1 н. растворе NaCl равна 0,65 моль/л. Это означает, что ионы действуют так, будто их концентрация равна не 1 моль/л, а 0,65 моль/л.

атмосферы протекает во времени так, что при движении иона нарушается симметричность атмосферы, причем плотность ее всегда больше позади движущегося иона. Это вызывает некоторое торможение поступательного движения ионов, которое получило название *релаксационного эффекта*.

При наложении электрического поля центральный ион начинает двигаться в одну сторону, а ионная атмосфера в противоположную. Это противоположное движение создает как бы дополнительное трение, которое и уменьшает абсолютную скорость иона. Этот эффект торможения назван *электрофоретическим*. Ясно, что по мере увеличения концентрации увеличиваются плотность ионной атмосферы, а следовательно, и тормозящий электрофоретический эффект. Релаксационный и электрофоретический эффекты обуславливают тормозящее действие ионной атмосферы на скорость движения ионов. Убедительным подтверждением этих представлений Дебая и Гюккеля служит эффект *Вина*. Если уменьшение подвижности ионов с увеличением концентрации объясняется наличием ионной атмосферы, то ее уничтожение должно привести к увеличению подвижности, следовательно и электропроводности. Поскольку скорость движения ионов пропорциональна напряжению, а скорость образования ионной атмосферы имеет конечную величину, то, очевидно, увеличивая резко напряжение, можно вывести ион из ионной атмосферы, т. е. ионная атмосфера не будет успевать образовываться. Вин показал, что при напряжении поля около 200 000 В/см наблюдается увеличение электропроводности до предельного значения λ_{∞} .

Частотный эффект Дебая, теоретически рассмотревшего влияние частоты переменного тока на электропроводность, свидетельствует о том, что при определенной (достаточно большой) частоте переменного тока взаимные смещения центрального иона и ионной атмосферы должны быть настолько малы, что ионная атмосфера, по существу, будет симметричной, и, следовательно, исчезнет релаксационное торможение, и соответственно увеличится электропроводность. Частотный эффект был также подтвержден экспериментально.

Представление об ионной атмосфере является одним из фундаментальных положений электростатической теории Дебая. Таким образом, в основе этой теории лежат следующие общие положения.

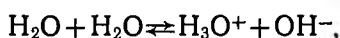
1. Электролиты в растворах распадаются на ионы.
2. Диссоциация не всегда частичная, сильные электролиты распадаются на ионы полностью.
3. В растворах электролитов существенное значение имеют силы электростатического взаимодействия, учет которых осуществляется через коэффициент активности.
4. При неполной диссоциации константа равновесия выражается через активность.
5. Наличие ионной атмосферы обуславливает величину электропроводности и влияние на нее различных факторов.

Теория Дебая и Гюккеля построена на ряде допущений и хорошо применима лишь до концентраций порядка 0,05 н. При более высоких концентрациях эта теория не в состоянии объяснить опытный материал. Следует отметить, что при высоких концентрациях может происходить ассоциация ионов, когда противоположно заряженные ионы сближаются так близко, что образуют ассоциаты. Поэтому повышение концентрации раствора даже при полной диссоциации электролита влияет на свойства раствора в известной степени аналогично тому, как если бы при этом уменьшалась степень диссоциации электролита. Это одна из попыток объяснения того, что теория не дает правильных результатов при высоких концентрациях электролитов. Такое объяснение, как, впрочем, и вся теория, основано только на чисто физических представлениях, без учета взаимодействий химического характера, которые здесь, несомненно, также имеют место.

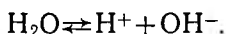
§ 3. РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. pH РАСТВОРОВ

Процесс диссоциации воды протекает по уравнению



а без учета гидратации по уравнению



Константа диссоциации воды при 25° С

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_+ a_-}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Степень диссоциации воды очень мала; чистая вода практически не проводит электрический ток. Поэтому можно считать

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_+ a_-}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Вследствие малой степени диссоциации концентрацию чистой воды можно считать величиной постоянной, равной

$$1000/18 = 55,5 \text{ моль/л,}$$

тогда

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14} \quad (\text{при } 22^\circ \text{C}).$$

Соотношение

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$$

В воде лакмус имеет фиолетовую окраску. При прибавлении капли кислоты в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие сместится влево и раствор покраснеет. Наоборот, при прибавлении капли щелочи равновесие сместится вправо и раствор примет синюю окраску. По такому же принципу действуют и другие индикаторы, такие, как метилоранж, фенолфталеин, метилрот.

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Растворы, обладающие способностью сохранять практически постоянным рН, получили название *буферных смесей*. Они, как правило, состоят из смеси растворов слабой кислоты и соли, образованной этой кислотой и сильным основанием ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), или из растворов слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

Покажем, что буферная смесь, например ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), обладает способностью в определенных пределах поддерживать постоянным рН раствора. В присутствии соли CH_3COONa процесс



будет сильно подавлен из-за воздействия на равновесие одноименных CH_3COO^- -ионов соли. По этой причине концентрация CH_3COO^- будет определяться концентрацией этих ионов из соли как сильного электролита, или

$$a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{CH}_3\text{COONa}} f_{\text{CH}_3\text{COO}^-}.$$

Константа диссоциации CH_3COOH запишется в виде

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{a_{\text{H}^+} C_{\text{CH}_3\text{COONa}} f_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

откуда

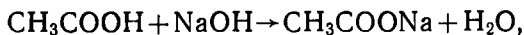
$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}} f_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}.$$

Для приближенных расчетов можно считать $f=1$, тогда

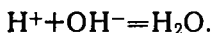
$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}.$$

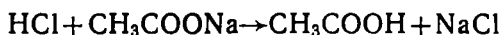
Буферное действие подобных смесей основано на следующем. Если к буферной смеси, например ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), прибавить в определенных пределах щелочи, то произойдет реакция



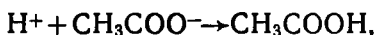
суть которой заключается в соединении ионов H^+ и OH^- :



Концентрация уксусной кислоты при этом уменьшается, а соли CH_3COONa возрастает. Введение сильной кислоты HCl в ацетатную буферную смесь приведет к реакции



(сильная кислота вытесняет слабую из раствора ее соли), или в ионном виде



т. е. будет увеличиваться концентрация уксусной кислоты и уменьшаться концентрация CH_3COONa . При добавлении сильного основания или сильной кислоты изменение величин концентрации уксусной кислоты и ее соли может быть заметным, но даже при изменении отношения $C_{\text{кисл}}/C_{\text{соли}}$ в 10 раз логарифм этой величины изменится всего лишь на единицу. Аналогичный процесс буферного действия будет наблюдаться в случае аммонийной буферной смеси. В этом случае активность ионов H_3O^+ в аммонийной буферной смеси будет определяться соотношением

$$a_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{a_{OH^-}} = \frac{K_{H_2O} C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}} C_{\text{осн}}},$$

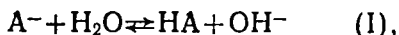
а отсюда

$$pH = 14 - pK + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}.$$

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Реакцию взаимодействия ионов соли с водой, в результате которой образуется слабый электролит, называют реакцией гидролиза соли. Рассмотрим случаи гидролиза солей в общем виде.

Первый типичный случай — гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой



где A^- — условный анион слабой кислоты. В этом случае часть ионов H^+ (H_3O^+) из воды связывается в молекулу слабой кислоты, а ионы OH^- накапливаются. Чем больше ионов H^+ свяжется в недиссоциированные молекулы HA , тем больше будет концентрация OH^- (больше pH раствора).

Обратимость реакции обусловлена тем, что какой бы слабой кислотой HA ни была, она всегда обладает некоторой диссоциацией по уравнению



и характеризуется определенной величиной

$$K_{\text{HA}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

В частности, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} > K_{\text{HCN}}$. Следовательно, раствор NaCN будет более щелочным по сравнению с раствором CH_3COONa той же концентрации.

К обратимому равновесию (I) применим закон действующих масс:

$$K = \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

и если $K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{r}}$, то

$$K_{\text{r}} = \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{A}^-}}, \quad (14.10)$$

K_{r} называется константой гидролиза. Заменяв a_{OH^-} эквивалентной величиной $K_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}^+}$, соотношению (14.10) можно придать удобный для практических целей вид

$$K_{\text{r}} = \frac{a_{\text{HA}} K_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}^+}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}}}$$

Второй типичный случай — гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:



$$K_{\text{r}} = \frac{a_{\text{катOH}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{кат}^+}} = \frac{a_{\text{катOH}} K_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{кат}^+} a_{\text{OH}^-}}$$

или

$$K_{\text{r}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}}$$

Глубину гидролиза обычно оценивают степенью гидролиза:

$$h = \frac{\text{число гидролизованных молей соли}}{\text{общее число молей соли}} = \frac{C_{\text{r}}}{C}$$

Если равновесные концентрации для гидролиза по аниону A^- (случай I) выразить

$$[\text{A}^-] = C - Ch,$$

$$[\text{HA}] = Ch,$$

$$[\text{OH}^-] = Ch,$$

то $\frac{K_{H_2O}}{K_{HA}} = \frac{Ch^2}{1-h}$
 тельно получить

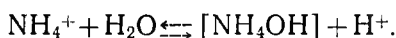
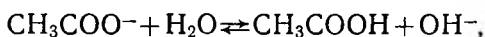
и, учитывая, что $1-h \approx 1$, можно оконча-

$$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HAC}}}$$

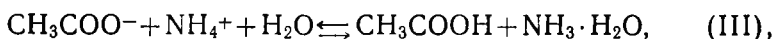
Аналогично для гидролиза по катиону кат⁺ (случай II) можно получить

$$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{осн}C}}$$

В разобранных выше случаях один из ионов соли подвергался гидролизу (катион или анион). Если же соль образована слабым основанием и слабой кислотой, то будут подвергаться гидролизу оба иона (случай III). В частности, для соли CH_3COONH_4



После суммирования получим



$$K_r = \frac{a_{CH_3COOH} a_{NH_4OH}}{a_{CH_3COO^-} a_{NH_4^+}} = \frac{a_{CH_3COOH} a_{NH_4OH} K_{H_2O}}{a_{CH_3COO^-} a_{H_3O^+} a_{NH_4^+} a_{OH^-}}$$

и окончательно

$$K_r = \frac{K_v}{K_{кисл} K_{осн}}$$

Пусть в уравнении для третьего случая гидролиза равновесные концентрации будут выражаться

$$[CH_3COO^-] = [NH_4^+] = C - Ch,$$

$$[CH_3COOH] = [NH_4OH] = Ch,$$

подставляя их в уравнение для константы гидролиза, выраженной через концентрации

$$K_r = \frac{[CH_3COOH][NH_4OH]}{[CH_3COO^-][NH_4^+]},$$

получим

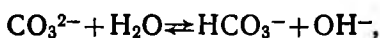
$$\frac{(Ch)^2}{C^2(1-h)^2} = K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{кисл} K_{осн}}$$

и окончательно

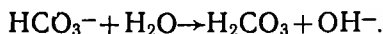
$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{кисл} \cdot K_{осн}}}$$

Плохорастворимые соли, содержащие в растворе над осадком незначительное количество ионов ($C_{\text{иона}} \ll 10^{-8}$), практически не подвергаются гидролизу. Многозарядные ионы (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Fe^{3+} , Al^{3+} и т. п.) гидролизуются ступенчато. Например, для Na_2CO_3 (без учета гидратации) можно написать:

I ступень



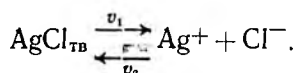
II ступень



pH растворов солей определяется в основном гидролизом, идущим по I ступени.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

В системе, состоящей из осадка труднорастворимого электролита и насыщенного раствора над ним, реализуется равновесие



Из-за плохой растворимости концентрация AgCl в растворе очень мала, однако перешедшая в раствор часть AgCl полностью ионизирована. Между ионами в растворе и осадком устанавливается динамическое равновесие. Скорость v_1 , с которой молекулы AgCl покидают осадок, пропорциональна величине поверхности осадка S :

$$v_1 = K_1 S,$$

где K_1 — константа при постоянной температуре.

Скорость v_2 , с которой молекулы AgCl осаждаются из раствора, пропорциональна как величине поверхности осадка, так и (в соответствии с основным законом химической кинетики) произведению активностей ионов Ag^+ и Cl^- :

$$v_2 = K_2 S a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

В состоянии динамического равновесия

$$v_1 = v_2$$

$$\text{или } K_1 S = K_2 S a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

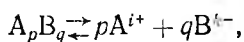
Разделив обе части полученного равенства на $K_2 S$, будем иметь

$$K_1 / K_2 = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

Постоянную величину слева обозначают ПР и называют *произведением активности* (растворимости), так что

$$\text{ПР} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

Для труднорастворимого осадка



$$ПР = a_{A^{i+}}^p \cdot a_{B^{k-}}^q. \quad (14.11)$$

Правило ПР формулируется следующим образом: для насыщенного раствора труднорастворимого электролита произведение активностей ионов, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная при данной температуре.

Величины ПР многих веществ определены и сведены в справочные таблицы.

Выражению (14.11) можно придать другой вид:

$$ПР = C_{A^{i+}}^p \cdot f_{\pm}^p \cdot C_{B^{k-}}^q \cdot f_{\pm}^q = [A^{i+}]^p [B^{k-}]^q \cdot f_{\pm}^{p+q} = ПР' f_{\pm}^{p+q},$$

где ПР' — произведение растворимости, выраженное через концентрации C (моль/л). В отсутствие сильных электролитов можно считать $f_{\pm} \approx 1$.

$$ПР \approx ПР'.$$

Тогда для насыщенного раствора $AgCl$, характеризующегося равенством

$$C_{Ag^+} = C_{Cl^-} \text{ (моль/л),}$$

$$ПР = C^2 = W^2,$$

где W — растворимость $AgCl$ (моль/л).

Постоянство величины ПР не означает постоянства концентраций (активностей) отдельных ионов. Концентрацию каждого из них можно изменить. Можно увеличить концентрацию ионов Cl^- в насыщенном растворе $AgCl$, добавив, например, HCl . Это сейчас же отразится на состоянии равновесия. Оно нарушится, сдвинется справа налево, так как избыточное по сравнению с равновесным количеством ионов Cl^- приведет к увеличению скорости реакции осаждения ($Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$). Вновь установившееся равновесие будет по-прежнему характеризоваться величиной ПР, а изменяться будут лишь равновесные концентрации. Концентрация ионов Ag^+ будет меньше, а ионов Cl^- больше по сравнению с прежним состоянием равновесия. Сдвиг равновесия сопровождается выпадением осадка. Условием выпадения является тот факт, что произведение активностей (концентраций) оказалось при добавлении в раствор HCl больше величины ПР ($ПР_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$):

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} > ПР \text{ (выпадение осадка).}$$

Напротив, если понизить концентрацию ионов Ag^+ , связав их в слабодиссоциирующие комплексные ионы $[Ag(NH_3)_2]^+$, тогда оса-

док в соответствии с принципом Ле Шателье начнет растворяться. Условием растворения осадка является соотношение

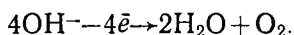
$$a_{\text{Ag}} + a_{\text{Cl}^-} < \text{ПР} \quad (\text{растворение}).$$

Правило ПР находит важное применение в химии для разделения веществ, их очистки и синтеза. По величинам ПР можно найти растворимость веществ, уменьшить (увеличить) концентрацию нужного для той или иной цели иона и т. п.

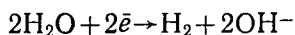
ЭЛЕКТРОЛИЗ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При прохождении электрического тока через водные растворы электролитов материал электродов оказывает существенное влияние на характер электрохимических процессов электролиза. С точки зрения влияния материала электрода электролиз может быть двух типов: с *нерастворимыми анодами* и с *растворимыми анодами*.

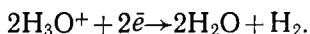
При электролизе с нерастворимыми анодами (платина, золото, графит, уголь) роль последних сводится в основном к отнятию электронов от анионов электролита. При этом существенную роль играет состав самого аниона. Если анион в своем составе не содержит кислород (S^{2-} , Cl^- , Br^-), то в процессе электролиза он сам разряжается на аноде по схеме: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$. Если же в состав аниона входит кислород (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), то такой анион не разряжается, а идет разряд молекул воды по схеме $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Наряду с этим в сильнощелочных растворах происходит также и разряд ионов гидроксила по схеме



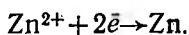
При электролизе с нерастворимыми анодами роль катода сводится к передаче электронов катионам раствора. При этом также отмечается зависимость от состава катиона. Так, катионы щелочных и щелочноземельных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) в водных растворах не разряжаются, а идет разряд молекул воды по схеме



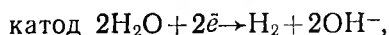
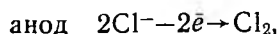
с включением в случае сильноокислых растворов и разряда ионов гидроксония



Остальные катионы (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} и т. д.) сами разряжаются на катоде по схеме



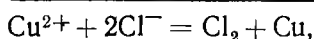
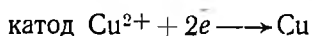
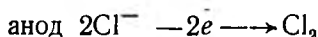
В соответствии с изложенным при пропускании электрического тока через водный раствор NaCl процесс электролиза будет протекать по схеме



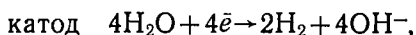
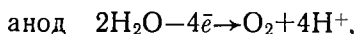
а суммарное ионное уравнение будет иметь вид



Из схемы видно, что у катода наряду с выделением молекулярного водорода накапливается щелочь. При пропускании электрического тока через водный раствор CuCl_2 на катоде будет выделяться медь и электролиз будет протекать по схеме



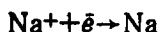
при прохождении электрического тока через водный раствор Na_2SO_4 , электролизу будет подвергаться вода по схеме



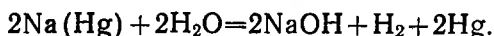
причем у катода будет накапливаться кислота, а у анода — щелочь (если анодное и катодное пространства разделены).

Как показано выше, при электролизе водного раствора NaCl у катода разряжаются молекулы воды и накапливается щелочь. Это один из основных способов технического получения NaOH. Поскольку на аноде идет выделение хлора, часть NaOH может теряться за счет реакции $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$. С целью уменьшения потерь щелочи электролиз в этом случае проводят с использованием диафрагмы. Имеется, однако, и другой вариант электролиза NaCl с использованием в качестве катода ртути (рис. 14.5).

Поскольку разряд молекул воды с выделением водорода на ртути протекает очень слабо, на катоде идет разряд ионов натрия

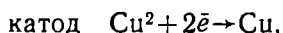
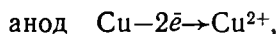


с образованием металлического натрия. Последний со ртутью образует амальгаму натрия, которая впоследствии разлагается горячей водой с получением щелочи:

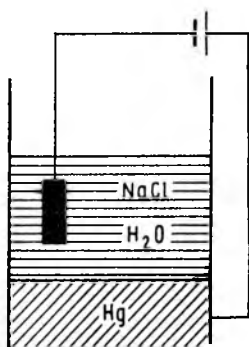


При электролизе с растворимыми анодами (Zn, Cu, Ni, Ag) электроны во внешнюю цепь посылает сам анод, а не анионы рас-

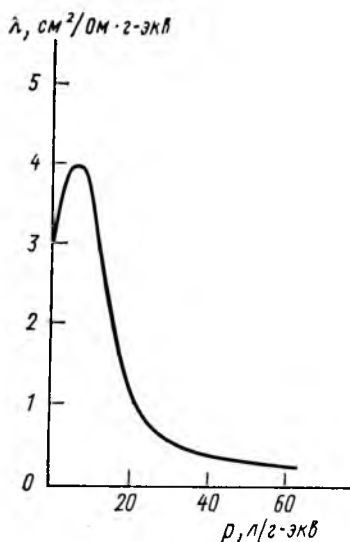
вора. Процесс протекает таким образом, что анод при этом растворяется, переходя в виде катиона в раствор, тогда как на катоде эти катионы разряжаются и оседают на его поверхности. Так, в случае электролиза раствора CuSO_4 с использованием медного анода процесс будет протекать по схеме



При этом концентрация соли не изменяется.



14.5. Схема электролизера для получения щелочи с использованием ртути в качестве катода



14.6. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов AgNO_3 в пиридине от разведения

Электролиз с растворимыми анодами также является примером технического использования электролиза. На его основе получают электролитические осадки чистых металлов, например рафинированную медь.

§ 4. НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

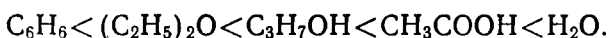
Явление электролитической диссоциации, предопределяющее ионную проводимость, не ограничивается только водными растворами, а распространяется также и на неводные, где в качестве растворителя вместо воды используются другие вещества, в частности органического характера (спирты, кислоты, эфиры,

бензол, толуол и др.). В общем в неводных растворах (как и в водных) диссоциация обусловлена процессами *сольватации* — образованием соединений между молекулами растворенного вещества и растворителя, т. е. процессами химического характера, в которых проявляются специфические свойства обоих веществ. Степень диссоциации в неводных растворителях значительно зависит от диэлектрической проницаемости растворителя, что естественно, так как диэлектрическая проницаемость определяет силу кулоновского взаимодействия образующихся ионов:

$$F = \frac{\bar{\epsilon}_1 \bar{\epsilon}_2}{Dr^2}.$$

Поскольку с увеличением диэлектрической проницаемости (D) силы кулоновского взаимодействия между ионами (F) уменьшаются, степень диссоциации должна возрастать. Другими словами, растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, как правило, обладают большой диссоциирующей способностью.

С этой точки зрения степень диссоциации, например HCl , в различных растворителях возрастает в ряду



Примером диссоциации в неводном растворителе может служить растворение HCl в ледяной уксусной кислоте:

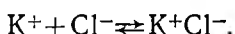


Образование ионов в неводных растворах электролитов предопределяет, как и в водных, наличие электропроводности. Проводимость неводных растворов определяется концентрацией ионов и скоростью их движения, однако здесь сильно проявляются специфические свойства растворителя. Поскольку степень диссоциации в неводных растворителях, как правило, невелика, электропроводность неводных растворов значительно меньше электропроводности водных. Исключение составляют аммиачные растворы, а также растворы в HCN , где электропроводность гораздо выше, чем в водных.

Зависимость электропроводности неводных растворов электролитов от концентрации носит сложный характер и не всегда возрастает с увеличением разбавления, как это отмечается для водных растворов, а в пределах некоторых концентраций даже убывает. Так, эквивалентная электропроводность растворов хлористого водорода в изоамиловом спирте по мере увеличения разбавления сначала растет, а затем начинает уменьшаться. Такая же картина наблюдается и для растворов AgNO_3 в пиридине (рис. 14.6).

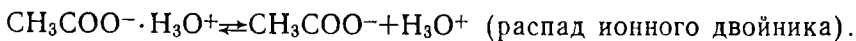
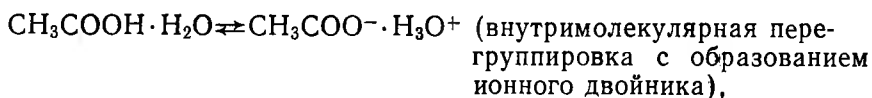
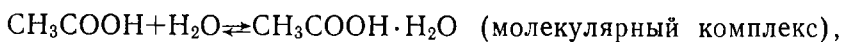
Аномалии в электропроводности неводных растворов объясняются особенностями взаимодействия растворяемого вещества с растворителем. Влияние природы растворителя на диссоциацию и электропроводность можно лучше понять, если принять во вни-

мание природу связей, существующих между частицами этих веществ в их исходном состоянии. С этой точки зрения все вещества можно подразделить на две группы: *ионофоры* и *ионогены*. Первые из них имеют кристаллическую решетку, построенную из отдельных ионов. К ним термин «электролитическая диссоциация» не применим, так как в них с самого начала нет недиссоциированных молекул (KCl, NaCl). Для ионофоров в растворенном состоянии вместо реакции диссоциации правильнее писать реакцию ассоциации, приводящую к образованию ионных двойников из исходных индивидуальных ионов:



Влияние диэлектрической проницаемости растворителя здесь сводится к затруднению реакции ассоциации, а сольватация служит источником энергии не для процесса диссоциации молекул, а для процесса разрушения решетки. В воде все ионофоры являются сильными электролитами и присутствуют в виде независимых гидратированных ионов. В растворителях с меньшей диэлектрической постоянной равновесие ассоциации смещается вправо, так что возрастает число двойников, уменьшается электропроводность и появляется «аномальная» проводимость.

К ионогенам относятся вещества, состоящие из нейтральных, незаряженных частиц (CH₃COOH, HCl). Образование ионов при растворении таких веществ, а отсюда и электропроводность возможны только благодаря их химическому взаимодействию с растворителем. Так, образование ионов при растворении уксусной кислоты, например в воде, можно представить совокупностью следующих реакций:



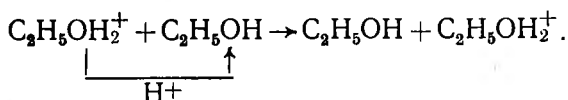
Равновесие последней реакции, как правило, смещено влево. Поэтому ионогены в водных растворах — это слабые электролиты, которые плохо проводят электрический ток (за исключением очень разбавленных растворов). В органических растворителях значение подвижности ионов того же порядка (десятки обратных омов), что и в водных растворах.

В зависимости от растворителя значения подвижности могут меняться. На подвижность ионов существенное влияние оказывает вязкость. Между вязкостью растворителя η_0 и подвижностью существует зависимость

$$U_0 \eta_0 = \frac{Ze}{6\pi r} = \text{const,}$$

показывающая, что произведение вязкости на подвижность есть величина постоянная и мало зависит от типа растворителя. Эта зависимость известна под названием *правила Вальдена*. В неводных растворителях аномально высокая подвижность гидроксония не наблюдается и сохраняется лишь в метиловом и этиловом спиртах. Отсюда вытекает, что сольватированный протон в неводных растворителях переносит электричество обычным путем, т. е. путем непосредственного движения в направлении катода и лишь в спиртовых растворах перемещается по более выгодному, так называемому «эстафетному механизму».

Если представить диссоциацию хлористого водорода в спиртовом растворе уравнением $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{Cl}^-$, то образующийся ион $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ (этоксоний) может обмениваться протоном с молекулами спирта, реализуя эстафетную проводимость:



Относительная высокая электропроводность спиртовых растворов объясняется именно эстафетным механизмом переноса как следствие сходного строения молекул воды и спирта, а также значительного сродства последних к протону. Как уже отмечалось, число переноса иона — это отношение количества электричества, перенесенного ионами данного типа, к общему количеству электричества, прошедшему через электролит. Растворы одной и той же соли в разных растворителях имеют различные числа переноса. Так, в растворах NaCl число переноса катиона Na^+ изменяется в зависимости от растворителя следующим образом:

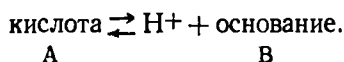
Растворитель	j_+
H_2O	0,402
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,471
CH_3COCH_3	0,397

Это изменение числа переноса в основном объясняется различной степенью сольватации в зависимости от растворителя.

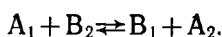
§ 5. РАВНОВЕСИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Теория кислот и оснований, базирующаяся на положении о том, что кислотами являются вещества, диссоциирующие с образованием водородных ионов, а основаниями — вещества, дающие при диссоциации гидроксильные ионы, является общепринятой для водных растворов. Однако применительно к другим растворителям (бензол, эфир) этой теории недостаточно. Бренстед и Лоури предложили новые определения, согласно которым кисло-

та — это вещество, способное отдавать протон, а основание — вещество, способное присоединять протон. Таким образом, кислота и основание являются сопряженными друг с другом реакцией

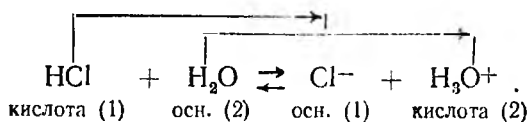


Поскольку существование в растворах свободных протонов маловероятно, они должны соединяться с молекулами растворителя. Если растворитель не способен ни присоединять, ни отдавать протоны, то растворенное вещество не будет проявлять ни кислотных, ни основных свойств. Другими словами, вещество может проявлять кислотные свойства только тогда, когда растворитель обладает основными свойствами. Это означает, что можно написать соотношение

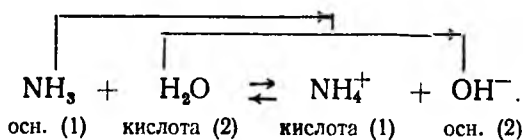


При потере протона вещество A_1 превращается в основание B_1 , а вещество B_2 , присоединив протон, превращается в кислоту A_2 .

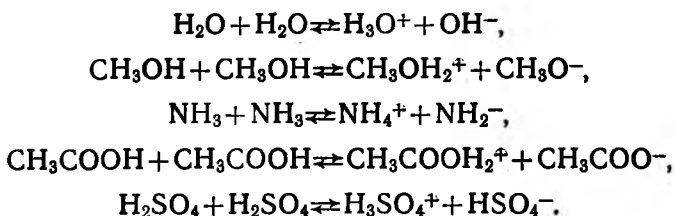
Растворитель, способный присоединять протон, обладает свойствами основания и называется *протофильным*. Растворитель, отдающий протон и обладающий соответственно кислотными свойствами, называется *протогенным*. К первым относятся такие растворители, как вода, спирты, ацетон, эфиры. Ко вторым — уксусная, муравьиная, серная кислоты, вода и спирты. Растворители, способные как отдавать, так и присоединять протон, называются *амфитропными*. Растворители, не способные ни присоединять, ни отдавать протон (бензол), называются *апротонными*. С рассматриваемых позиций раствор кислоты в воде есть система, в которой существует равновесие между двумя парами сопряженных кислот и оснований:



Аналогично этому раствор основания в воде есть система, в которой существует равновесие между двумя парами оснований и кислот:



Реакции, в которых осуществляется переход протонов, называются *протолитическими*. К протолитическим реакциям относятся и реакции типа



Равновесие в указанных реакциях характеризуется ионным произведением, или *константой автопротолиза*:

$$\begin{aligned} K_{\text{H}_2\text{O}} &= a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}, \\ K_{\text{CH}_3\text{OH}} &= a_{\text{CH}_3\text{OH}_2^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{O}^-}. \end{aligned}$$

В табл. 14.5 приводятся значения констант автопротолиза некоторых растворителей.

Вода — сильный протофильный растворитель, и поэтому большинство сильных кислот передают свои протоны полностью. Те же кислоты, однако в менее протофильных растворителях, образуют равновесные системы, в которых кислота диссоциирует лишь частично. Это позволяет сопоставить относительную силу кислот, полностью диссоциирующих в воде.

В соответствии с этим в уксусной кислоте, взятой как растворитель, сила кислот изменится в ряду $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$. Получающиеся при этом сольватированные ионы водорода $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ обладают очень большой активностью и реагируют как исключительно сильная кислота. Растворы, содержащие ионы типа $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, называются *сверхкислотными*. Отсюда вытекает, что одна и та же кислота в зависимости от свойств растворителя может быть и сильной и слабой. Это же справедливо и для оснований. Больше того, одно и то же соединение в зависимости от природы растворителя может быть либо кислотой, либо основанием. Так, вода в аммиачном растворе играет роль кислоты, а в водном растворе хлористого водорода — основания. Вообще кислые растворители в большинстве случаев дифференцируют силу кислот и нивелируют силу оснований по сравнению с водой. В щелочных растворителях (аммиак, пиридин), в которых акцепторные свойства к протону выражены сильнее, чем в воде, наоборот, будут дифференцироваться основания и нивелироваться по силе кислоты. Амфотерные растворители (спирты, фенолы) по своему действию на кислотно-основные функции вещества мало отличаются от воды.

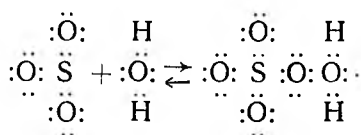
Таблица 14.5
Константы автопротолиза некоторых
- растворителей при $t=25^\circ\text{C}$

Растворитель	K	Растворитель	K
H_2SO_4	$1 \cdot 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$8 \cdot 10^{-20}$
HCOOH	$5 \cdot 10^{-7}$	CH_3OH	$2 \cdot 10^{-17}$
H_2O	$1 \cdot 10^{-14}$	CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-13}$

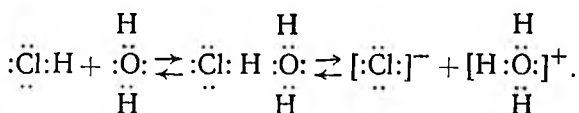
В апротонных растворителях, не способных отдавать или воспринимать протон (бензол), кислоты и основания будут находиться в недиссоциированном состоянии.

Несмотря на свою привлекательность, теория кислот и оснований Бренстеда не распространяется на соединения, не способные ни присоединять, ни отщеплять протоны, но обладающие явно выраженными признаками кислот и оснований. Льюисом была предложена другая теория — *октетная*. Эта теория считает кислотами вещества, способные использовать свободную электронную пару другого вещества для образования устойчивой октетной структуры, а основаниями — вещества, обладающие этой свободной электронной парой.

Так, в реакции $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ вода, обладающая свободной электронной парой, является основанием, а серный ангидрид — кислотой

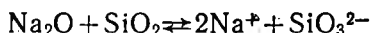


При этом, с точки зрения Льюиса, диссоциация на ионы образующегося продукта вовсе не обязательна. Однако теория Льюиса не всегда оправдывается. Так, при диссоциации хлористого водорода в воде по схеме Льюиса водород будет иметь во внешней оболочке четыре электрона:



Между тем наличие четырех электронов во внешней оболочке водорода не согласуется с законами квантовой механики.

Имеется и другой подход к вопросам кислотно-основных взаимодействий, положенный в основу теории М. И. Усановича. Согласно этой теории вещества, способные отдавать катионы или присоединять анионы (а также электроны), следует относить к кислотам, а вещества, способные присоединять катионы или отдавать анионы, — к основаниям. Так, в реакции $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$ натрий является основанием, так как он отдает электрон, а хлор — кислотой, так как принимает этот электрон. В реакции



Na_2O — основание, так как отдает анион O^{2-} , а SiO_2 — кислота, так как присоединяет этот анион. Теория Усановича подводит под формулировку кислотно-основных реакций различные типы химических реакций: реакции солеобразования, обмена,

окислительно-восстановительные и т. д. Классификация становится такой широкой, что не позволяет выделить классы кислот и оснований в обычном понимании. Это делает теорию громоздкой и малоудобной в практике.

§ 6. РАСПЛАВЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

К расплавленным электролитам относят расплавы солей и оксидов. В расплавах при температурах, близких к температурам плавления, имеются в относительно свободном состоянии те же ионы, которые характерны для соли в кристаллическом состоянии. Так, в расплаве NaCl имеются ионы Na^+ и Cl^- , в расплаве криолита есть ионы Na^+ и AlF_6^{3-} . Каждый ион в расплаве занимает место (в среднем по времени), отвечающее минимальной потенциальной энергии относительно потенциальной энергии соседних ионов. Такое положение ионов аналогично положению их в кристаллической решетке при равновесии. Поскольку каждый ион колеблется около положения равновесия, его потенциальная энергия при отклонении от равновесного состояния увеличивается. Такие смещения ионов вызывают нарушения структуры расплава, подобные дефектам кристаллической решетки. Нарушений в расплаве много больше, чем в кристалле, и эти нарушения определяют относительно высокую электропроводность расплавленных солей.

Электропроводность расплавленных солей, за исключением некоторых (соли ртути и индия), с температурой увеличивается. Особенно быстро увеличивается электропроводность при температурах, незначительно превышающих температуру плавления. В табл. 14.6 приведены удельные электропроводности некоторых

Таблица 14.6

Удельные электропроводности расплавленных солей при температурах, незначительно превышающих температуры плавления

Соль	NaCl	KI	KNO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ AlF ₆
Температура °C	805	700	350	850	1000
Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	3,540	1,390	0,666	2,370	2,670

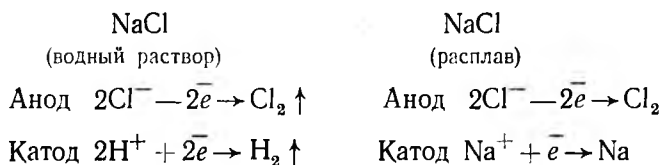
расплавленных солей при температурах, близких к температуре плавления. Эти величины во много раз больше, чем удельные электропроводности водных электролитов средних концентраций⁴.

⁴ Хотя значения удельных электропроводностей расплавов велики, учитывая высокую концентрацию расплавленных солей, а также высокие температуры, следует признать эти значения сравнительно низкими.

Смещения ионов, возникающие при колебательном движении, вызывают нарушения структуры расплавов. Можно считать долю «свободных», не занимающих равновесного положения ионов степенью диссоциации расплавов и оценить ее на основании электропроводности. В расплавах, как и в водных растворах электролитов, каждый ион окружен ионной атмосферой из ионов противоположного знака. Однако растворитель, уменьшающий взаимодействие ионов, здесь отсутствует, а расстояния между ионами очень малы. Поэтому ионная атмосфера в расплавленных солях имеет характер ближнего окружения каждого иона ионами противоположного знака. Сравнительно малая электропроводность расплавленных солей может быть объяснена с точки зрения современной теории электролитов огромным тормозящим влиянием ионной атмосферы.

Важно иметь в виду, что сольватация ионов в расплавленных солях отсутствует, в силу чего подвижности ионов непосредственно связаны с их радиусами. В соответствии с этим, например, в ряду щелочных катионов наблюдается правильная последовательность подвижностей: $U_{Li^+} > U_{Na^+} > U_{K^+}$. Отсутствие растворителя в расплавленных солях сказывается и на характере электрохимических реакций, протекающих в местах входа и выхода тока при прохождении его через расплавы.

Так, при электролизе расплава NaCl с использованием, например, платиновых электродов на катоде разряжаются ионы Na^+ , а не ионы водорода или молекулы воды, как это имеет место в случае водного раствора NaCl:



Многие положения и понятия, используемые в теории водных растворов сильных электролитов, сохраняют свою силу и в случае расплавленных электролитов, например такие, как степень диссоциации, ионная атмосфера, подвижности ионов, электропроводность. Однако структура расплавленных солей существенно отличается от структуры растворов электролитов. В этом отношении показательны расплавы нескольких солей: $KCl - MoCl_2$; $KCl - ZnSO_4$; $K_2SO_4 - ZnSO_4$. Кривая зависимости удельной электропроводности от состава расплава часто имеет сложную форму, что указывает на образование комплексных ионов, в силу чего ионный состав раствора с изменением концентрации резко изменяется. Известны и случаи хорошей проводимости двух солей, расплав каждой из которых в отдельности не проводит ток ($AlBr_3 - SbBr_3$). Все это говорит о том, что нельзя все закономерности, характерные для растворов электролитов, механически переносить на расплавленные соли.

§ 7. ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В твердом состоянии соли, как правило, не проводят электрического тока, но повышение температуры делает их хорошими проводниками еще задолго до того, как они начинают плавиться. Такие твердые электролиты проявляют интересные особенности, обычно не характерные для других типов электролитов. Эти особенности проявляются в том, что здесь электрический ток может переноситься ионами одного заряда (униполярная проводимость), одновременно ионами и электронами (смешанная проводимость), только электронами (электронная проводимость).

Примером, доказывающим такие возможности, может служить электрохимическая система, состоящая из двух серебряных электродов, занимающих несколько столбиков йодистого серебра. Если через такую систему пропустить при повышенной температуре электрический ток (96,5 Кл), а затем разобрать систему и взвесить составные части, то окажется, что масса катода увеличилась на 108 мг, масса серебряного анода уменьшилась на такую же величину, а масса столбиков йодистого серебра осталась без изменений. Отсюда однозначно следует, что переносчиками тока в кристаллическом AgI являются только ионы серебра. В табл. 14.7 приведены значения чисел переноса твердых электролитов, обладающих униполярной проводимостью.

Примером соли со смешанной проводимостью могут служить кристаллы Ag_2S , электропроводность которых при повышенной температуре на 20% электронная и на 80% ионная. Возможны также и переходы от анионной проводимости к катионной и обратно. Так, при $t=150^\circ\text{C}$ PbI_2 характеризуется анионной проводимостью ($j_- = 1$), а при 400°C — катионной ($j_+ = 1$). В некоторых твердых солях типа гидридов (CaH_2 , LiH) ионы водорода проявляют себя как анионы H^- в отличие от водных электролитов, где водород ведет себя как гидратированный катион. Подтверждением этому служит электролиз гидридов, при котором молекулярный водород выделяется на аноде как результат перемещения отрицательно заряженных ионов водорода.

Характерная для твердых электролитов возможность перехода одного вида проводимости в другой отмечается и для некоторых жидких электролитов. Жидкий аммиак, например, обладает способностью растворять щелочные металлы с образованием растворов, хорошо проводящих электрический ток. Взаимодействие щелочных металлов с жидким аммиаком может быть представлено следующим уравнением: $\text{Me} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Me}^+ + \text{NH}_3^-$.

Таблица 14.7

Соль	$t^\circ\text{C}$	i_+	i_-
NaCl	400	1	0
AgI	400	1	0
CuI	500	1	0
BaCl_2	500	0	1
PbF_2	200	0	1
PbBr_2	350	0	1

Способность жидкого аммиака отбирать электроны от щелочного металла обуславливает возникновение не характерных для аммиака анионов NH_3^- . При относительно небольших концентрациях растворенного металла в растворе электроны, отщепляемые атомами металла, полностью захватываются молекулами аммиака, предопределяя ионную проводимость. Очевидно, в этих условиях анионы NH_3^- будут разряжаться на аноде с выделением аммиака, на катоде будут разряжаться ионы щелочного металла.

В то же время при более высоких концентрациях щелочного металла (выше 0,05 М) электроны, отщепляемые атомами металла, не полностью связываются молекулами аммиака и, оставаясь свободными, обуславливают возникновение очень высокой электронной проводимости.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

§ 1. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Степень окисления — одно из основных понятий химии. Оно введено для характеристики состояния атома в соединении. При определении степени окисления условно предполагают, что в соединении связывающие (валентные) электроны перешли к более электроотрицательным атомам и потому соединение состоит только из положительно и отрицательно заряженных ионов, в действительности же в большинстве случаев происходит не отдача электронов, а только смещение электронной плотности от одного атома к другому.

Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что вещество состоит только из ионов. Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значения, которые ставятся над символом элемента сверху. Например, $\overset{+1-10}{\text{KI, O}_2}$.

Отрицательное значение степени окисления имеют те атомы, которые приняли электроны от других атомов, т. е. в их сторону смещена электронная плотность. Фтор во всех его соединениях имеет отрицательную степень окисления (-1) . Положительную степень окисления имеют атомы, электронная плотность которых смещена к другим атомам.

Щелочные металлы в соединениях имеют степень окисления, равную $(+1)$, а щелочноземельные — $(+2)$. В простых веществах степень окисления элемента принимается равной нулю. Степень окисления может быть выражена и дробным числом. Например, степень окисления железа в магнитном железняке Fe_3O_4 равна $(+8/3)$. Для водорода в большинстве соединений характерна степень окисления $(+1)$, в гидридах металлов она равна (-1) . Кислород в большинстве соединений имеет степень окисления (-2) , но в пероксидных соединениях (-1) , а в соединении с фтором OF_2 — $(+2)$, в соединении KO_2 степень окисления кислорода равна $(-1/2)$.

Учитывая, что сумма степеней окисления атомов в соединении всегда равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона, можно вычислить степень окисления атомов в сложных соединениях. Определим степень окисления серы в H_2SO_3 . Степень окисления водорода в этом соединении $(+1)$, кислорода (-2) . Сумма всех степеней окисления должна быть равна нулю, поэтому, обозначив степень окисления серы через « x » и умножив известные нам

степени окисления водорода (+1) и кислорода (-2) на число их атомов в соединении, составим уравнение

$$(+1)2+x+(-2)3=0, \quad \text{отсюда } x=(+4).$$

Труднее найти степень окисления в соединении, где неизвестна степень окисления ни одного из атомов, например в сульфиде мышьяка As_2S_3 . В этом случае следует подумать, какой кислоте соответствует это соединение. Очевидно, сероводородной кислоте H_2S , где степень окисления водорода известна и равна (+1), а серы (-2). Следовательно, в сульфиде мышьяка степень окисления мышьяка $2x+(-2)3=0$ равна (+3). Так же формально вычисляется степень окисления и в органических соединениях.

Многие элементы имеют несколько значений степени окисления. В качестве примера можно привести элементы VII группы периодической системы — хлор или марганец. В соляной кислоте степень окисления хлора равна (-1), в молекуле Cl_2 равна нулю, в хлорноватистой $HClO$, хлористой $HClO_2$, хлорноватой $HClO_3$, хлорной $HClO_4$ кислотах равна +1, +3, +5, +7 соответственно. В соединениях MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , K_2MnO_4 , $KMnO_4$ степень окисления марганца равна +2, +3, +4, +8/3, +6, +7 соответственно.

Зная степень окисления, составляют формулы бинарных соединений. Для установления степени окисления элементов в соединениях следует пользоваться таблицей электроотрицательностей элементов (см. табл. 4.11). При этом следует иметь в виду, что при образовании химической связи электроны смещаются к атому более электроотрицательного элемента. Так, относительная электроотрицательность Si равна 1,7, а азота 3,0. Число электронов, смещаемых к азоту, равно четырем, и степень окисления кремния (+4). Атом азота может присоединять три электрона (на его *p*-орбиталях три неспаренных электрона). Степень окисления азота равна (-3). Тогда формула соединения

Si^{+4} и N^{-3} будет Si_3N_4 . Относительная электроотрицательность фосфора равна 2,2, а йода 2,6. Поэтому в соединении PI_3 электроны смещены к атомам йода и степени окисления фосфора и йода равны соответственно (+3) и (-1).

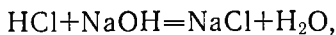
Высшая степень окисления — это ее наибольшее положительное значение. Численно она равна для большинства элементов номеру группы периодической системы и является важной количественной характеристикой элемента в его соединениях. Наименьшее значение степени окисления элемента, которое встречается в его соединениях, принято называть низшей степенью окисления.

Изменение степени окисления элементов по группам периодической системы отражает периодичность изменения химических свойств элементов с ростом атомного номера.

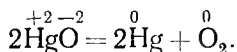
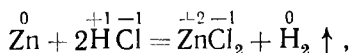
§ 2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Все химические реакции можно разбить на два типа: реакции, протекающие без изменения степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих молекул, и реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ.

В качестве примера реакций первого типа можно привести реакции:



Реакции второго типа:

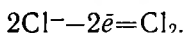
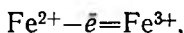
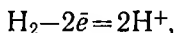
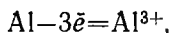


Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих молекул, называются окислительно-восстановительными.

Окислительно-восстановительные реакции принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций. Дыхание, фотосинтез, обмен веществ и ряд биологических процессов в основе своей являются окислительно-восстановительными реакциями. В технике значение окислительно-восстановительных реакций также велико. Так, вся металлургическая промышленность основана на окислительно-восстановительных процессах, в ходе которых металлы выделяются из природных соединений.

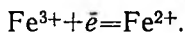
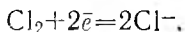
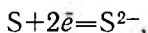
Рассмотрим основные положения, относящиеся к теории окислительно-восстановительных реакций.

1. *Окислением* называется процесс отдачи атомом, молекулой или ионом электронов. Например:



При окислении степень окисления повышается.

2. *Восстановлением* называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Например:



При восстановлении степень окисления понижается.

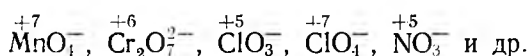
3. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*. Во время реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются *окислителями*. Во время реакции они восстанавливаются. Так как атомы, молекулы и ионы представляют определенные вещества, то и эти вещества соответственно называют окислителями или восстановителями.

4. Окисление всегда сопровождается восстановлением, и, наоборот, восстановление всегда связано с окислением. Поэтому окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов — окисления и восстановления. В этих реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем. При этом независимо от того, переходят ли электроны с одного атома на другой полностью или частично оттягиваются к одному из атомов, условно говорят только об отдаче и присоединении электронов. С современной точки зрения изменение степени окисления связано с перераспределением электронной плотности между атомами реагирующих веществ.

§ 3. ВАЖНЕЙШИЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Металлы чаще всего обладают восстановительными свойствами. В периодах с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства простых веществ понижаются, а окислительные возрастают и становятся максимальными у галогенов. Например, в третьем периоде натрий — самый активный восстановитель, а хлор — самый активный окислитель. У элементов главных подгрупп с повышением порядкового номера усиливаются восстановительные свойства и ослабевают окислительные. Наиболее сильные восстановители — щелочные металлы, наиболее активные из них Fr и Cs. Лучшие окислители — галогены.

Сложные ионы, содержащие атомы элементов (металлов и неметаллов) с высокой степенью окисления, также являются окислителями. Например,



Для неметаллов более характерно присоединение электронов. Самым сильным окислителем является фтор, но в практике чаще пользуются в качестве окислителей кислородом, хлором и бромом. Неметаллы проявляют как положительную, так и отрицательную степени окисления. Соединения, содержащие неметаллы в высших положительных степенях окисления, могут быть окислителями, а соединения, в которых неметалл проявляет отрицательную степень окисления, — восстановителями. Соединения же, содержащие неметаллы в промежуточных степенях окисления, могут быть и восстановителями и окислителями в зависимости от условий протекания реакции.

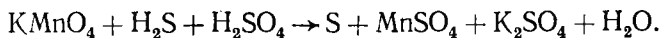
Важнейшие восстановители — металлы, водород, уголь, CO, H₂S, SO₂, H₂SO₃, HI, HBr, HCl, SnCl₂, FeSO₄, MnSO₄, CrCl₃, NH₃, гидразин N₂H₄, NO, H₃PO₃, альдегиды, спирты, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза, электрический ток на катоде.

Важнейшие окислители — галогены, KMnO₄, K₂MnO₄, K₂Cr₂O₇, O₂, O₃, H₂O₂, H₂SO₄ (конц.), HNO₃, Ag₂O, PbO₂, ионы Au³⁺, Ag⁺, (NH₄)₂S₂O₈, гипохлориты, хлораты, «царская водка», электрический ток на аноде.

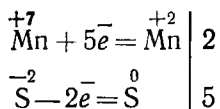
СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций применяются метод электронного баланса и метод полу-реакций. Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах. В основе обоих методов лежит фактически одно правило: в окислительно-восстановительных реакциях общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем.

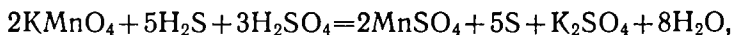
Сущность метода электронного баланса рассмотрим на примере составления уравнения реакции взаимодействия сероводорода с подкисленным раствором перманганата:



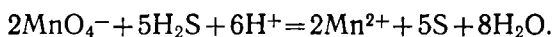
В приведенных соединениях изменяют степень окисления только марганец и сера. Составляем электронные уравнения



Находим коэффициенты при окислителе и восстановителе, а затем при других реагирующих веществах. Из электронных уравнений видно, что надо взять 5 моль H₂S и 2 моль KMnO₄, тогда получим 5 моль атомов S и 2 моль MnSO₄. Кроме того, из сопоставления атомов в левой и правой частях уравнения найдем, что образуется также 1 моль K₂SO₄ и 8 моль воды. Окончательное уравнение будет иметь вид



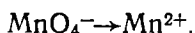
или в ионной форме



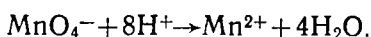
Для проверки правильности подобранных коэффициентов подсчитывают баланс атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения. Правильно написанное уравнение реакции является выражением закона сохранения массы веществ. Поэто-

му число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Должны сохраняться и заряды. Сумма зарядов исходных веществ должна всегда быть равна сумме зарядов продуктов реакции.

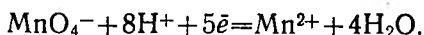
Метод полуреакций, или ионно-электронный, основан на составлении ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. Вернемся к ранее рассмотренному примеру: обесцвечивание раствора связано с переходом иона MnO_4^- в ион Mn^{2+} , что можно выразить схемой



Опыт показывает, что в кислом растворе кислород, входящий в состав ионов MnO_4^- , вместе с ионами водорода образует воду. Поэтому процесс записываем так:

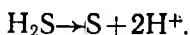


Чтобы стрелки заменить на знак равенства, надо уравнивать и заряды. Поскольку слева суммарный заряд равен $+7$, а справа $+2$, то для выполнения условия сохранения зарядов надо к левой части схемы прибавить пять электронов:

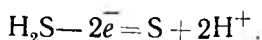


Это первая полуреакция — процесс восстановления окислителя MnO_4^- .

При пропускании сероводорода H_2S через подкисленный раствор перманганата калия $KMnO_4$ малиновая окраска исчезает и раствор мутнеет. Опыт показывает, что помутнение раствора происходит вследствие образования элементарной серы, т. е. протекает реакция

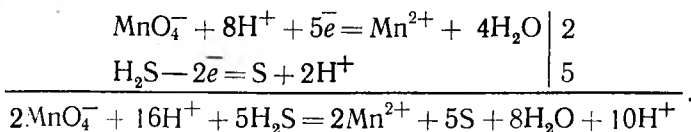


В этой схеме числа атомов уравнианы. Для уравнивания зарядов надо в левой части уравнения отнять два электрона, после чего можно стрелку заменить на знак равенства:

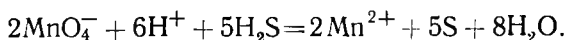


Это вторая полуреакция — процесс окисления восстановителя H_2S .

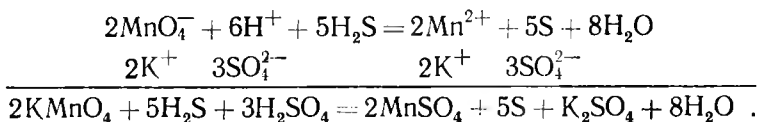
Для составления общего уравнения реакции надо обе полуреакции уравнивать так, чтобы число отданных и полученных электронов было одинаковым, а затем почленно сложить:



Вычеркнув общие ионы, имеющиеся слева и справа, окончательно получим



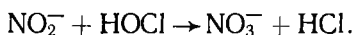
Методом полуреакций составляется ионное уравнение реакции. Чтобы от ионного уравнения перейти к молекулярному, в левой части ионного уравнения к каждому аниону следует приписать соответствующий катион, а к каждому катиону — анион. Затем такие же ионы в таком же количестве написать и в правой части уравнения, после чего записать реакцию в молекулярном виде:



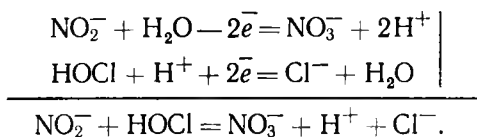
При составлении уравнений методом полуреакций сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые электролиты, осадки, газы — в виде молекул.

Важным достоинством метода полуреакций по сравнению с методом электронного баланса является то, что в нем применяются не гипотетические ионы, а реально существующие. В самом деле, в растворе нет ионов $\overset{+4}{\text{S}}, \overset{+6}{\text{S}}, \overset{+7}{\text{Mn}}, \overset{+6}{\text{Cr}}$, а есть ионы SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В методе полуреакций не нужно знать степеней окисления атомов. Написание отдельных ионных уравнений полуреакций необходимо для понимания химических процессов в гальваническом элементе и электролизе. В этом методе видна роль среды как активного участника всего процесса. Наконец, при использовании метода полуреакций не нужно знать все получающиеся вещества, они появляются в уравнении реакции при его выводе. Вот почему предпочтение надо отдать методу полуреакций (иначе: электронно-ионному) и применять его при составлении уравнений всех окислительно-восстановительных реакций, которые протекают в растворах.

Вместе с тем механизм реакции, изображаемый с помощью полуреакций в электронно-ионных уравнениях, далек от истинного, и это всегда нужно учитывать. К сожалению, в литературе описано мало примеров окислительно-восстановительных реакций, изученных настолько полно, чтобы можно было говорить об истинном механизме процесса. Однако имеющиеся данные позволяют по-иному взглянуть на окислительно-восстановительные реакции в растворе. Рассмотрим в связи с этим взаимодействие нитрит-иона с хлорноватистой кислотой:

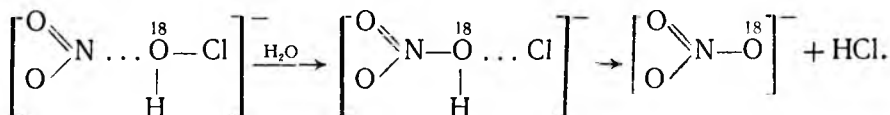


При подборе коэффициентов с помощью электронно-ионных уравнений получим



Таким образом, предполагается, что изменение степени окисления хлора и азота в данном процессе происходит в результате потери азотом электронов и передачи их хлору. Однако тонкие исследования показали, что в упомянутом процессе, а также в большинстве других изученных реакций окисление и восстановление связаны не с переносом электронов, а с переносом атомов. Установлено, что в общем случае перенос положительно заряженной группы атомов или отдельного атома эквивалентен переносу электронов, а отрицательно заряженной группы или атома — присоединению электронов.

Для реакции окисления нитрит-иона хлорноватистой кислотой был доказан с помощью меченых атомов (тяжелый стабильный изотоп кислорода) следующий механизм:



Как видно из схемы, до начала реакции тяжелый кислород входил в состав хлорноватистой кислоты, а вступающий в реакцию нитрит-ион содержал только обычный кислород. Исследование продуктов реакции показало, что тяжелый кислород (через стадию быстро протекающей реакции образования промежуточного комплекса с мостиковым атомом ^{18}O) перешел к азоту, а связь хлора с кислородом заменилась на связь хлора с водородом. Превращение данного типа ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$) обычно рассматривают как процесс окисления атома элемента, образующего оксоанион, т. е. как процесс, сопровождающийся потерей электронов окисляющимся атомом, азот (III) теряет два электрона. Однако в данном и, по-видимому, в очень многих аналогичных случаях окисление не связано с переносом электронов с восстановителя на окислитель. Изменение же степени окисления, фиксируемое в этом процессе, является лишь результатом переноса нейтрального атома кислорода от молекулы хлорноватистой кислоты на нитрит-ион. Подобное же явление установлено для процессов окисления сульфит-ионов до сульфат-ионов анионами гипохлорита, хлорита, хлората и бромата.

Таким образом, нужно учитывать, что окислительно-восстановительные реакции не во всех случаях приводят к изменению

числа электронов, принадлежащих атому, степень окисления которого в данном процессе изменяется.

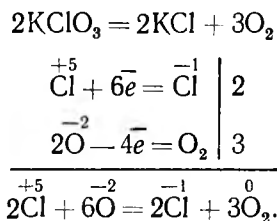
Вместе с тем число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю, соответствует числу электронов, которое в действительности затрачивается при электрохимической реакции (уходит с катода или приходит на анод при электролизе раствора или расплава). Это соответствие убеждает в реальности процесса переноса электронов, изображаемого при помощи полуреакций.

ТИПЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

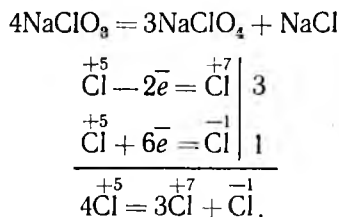
Обычно выделяют три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирования.

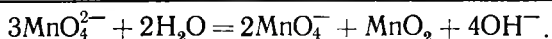
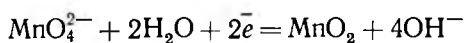
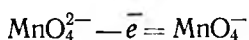
В *межмолекулярных* окислительно-восстановительных реакциях степень окисления изменяют атомы разных молекул. Все вышеприведенные реакции относятся к этому типу.

К *внутримолекулярным* реакциям относятся процессы, при которых степень окисления изменяют разные атомы одной и той же молекулы. Сюда относятся реакции разложения сложных веществ, например:



Характерной особенностью реакций *диспропорционирования* является то, что молекулы (ионы) одинаковой химической природы реагируют между собой как окислитель и восстановитель, т. е. при определенных условиях окисление-восстановление проходит между молекулами или ионами одного и того же вещества. Это наблюдается у соединений или простых веществ, отвечающих одному из промежуточных значений степеней окисления данного элемента:





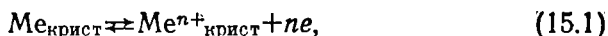
Раньше реакции диспропорционирования называли реакциями самоокисления-самовосстановления, сейчас это название почти не употребляется.

§ 4. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Электрохимические процессы относятся к окислительно-восстановительным. В окислительно-восстановительных реакциях электроны непосредственно переходят от восстановителя к окислителю. Если же процессы окисления и восстановления пространственно разделить, а электроны направить по металлическому проводнику, то такая система будет представлять собой гальванический элемент.

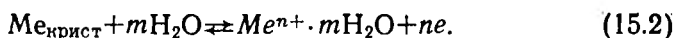
Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов.

Поясним, что такое электродный потенциал. Представим себе, что пластинка какого-нибудь металла опущена в воду. В металле существует подвижное равновесие, которое можно выразить уравнением



где $\text{Me}_{\text{крист}}$ — атом металла; $\text{Me}^{n+}_{\text{крист}}$ — ион металла в электроде; n — заряд иона; e — электрон.

При погружении металла в воду ионы его поверхностного слоя под действием полярных молекул воды отрываются и гидратированными переходят в жидкость. В результате такого перехода жидкость заряжается положительно, а металл — отрицательно, поскольку на нем появляется избыток электронов. По мере перехода ионов металла в водную среду увеличивается как отрицательный заряд металла, так и положительный заряд раствора, при этом все чаще и чаще ионы металла притягиваются обратно на металлическую пластинку. Накопление ионов металла в растворе начинает тормозить дальнейшее растворение металла. В результате устанавливается подвижное равновесие, которое можно представить в виде



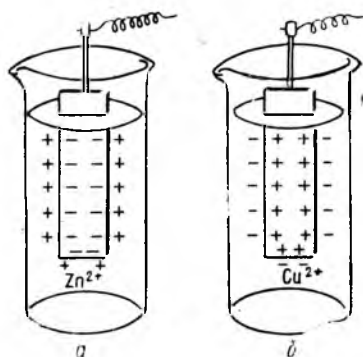
Состояние равновесия зависит как от активности металла, так и от концентрации его ионов в растворе.

В случае активных металлов (Zn, Fe, Cd, Ni) взаимодействие с полярными молекулами воды оканчивается отрывом от поверхности положительных ионов металла и переходом гидратированных ионов в раствор (рис. 15.1, а). Этот процесс является окислением. По мере увеличения концентрации катионов у поверхности становится вероятным обратный процесс — восстановление ионов металла.

На границе раствор — металл создается двойной электрический слой между электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами противоположного знака (противоионами), ориентированными у поверхности электрода. В формировании ионной обкладки двойного слоя принимают участие как электростатические силы, под влиянием которых противоионы подходят к поверхности электрода, так и силы теплового (молекулярного) движения, в результате действия которых двойной слой приобретает размытое, диффузное строение.

Под строением двойного слоя понимают распределение зарядов в его ионной обкладке. Упрощенно ионную обкладку можно условно разделить на две части: 1 — плотную, или гельмгольцевскую, образованную ионами, практически вплотную подошедшими к металлу, 2 — диффузную, созданную ионами, находящимися на расстояниях от металла, превышающих радиус сольватированного иона. Толщина плотной части — порядка 10^{-8} см, диффузной — 10^{-7} – 10^{-3} см. Величина скачка потенциала на границе раствор — металл складывается из падения потенциала в плотной части двойного слоя и падения потенциала в диффузной. Строение двойного электрического слоя определяется общей концентрацией раствора. С ее увеличением процессы, способствующие формированию диффузной части, ослабевают, размеры ее уменьшаются, двойной слой сжимается. В концентрированных растворах диффузная часть практически отсутствует и двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, что соответствует модели Гельмгольца, впервые предложившего теорию строения двойного слоя (1853 г.). Разность потенциалов, возникающую на границе раздела металл — раствор, называют электродным потенциалом.

При погружении металла не в воду, а в раствор соли этого металла равновесие (15.2) смещается. Повышение концентрации ионов данного металла в растворе, очевидно, облегчает процесс перехода ионов из раствора в металл, и, следовательно, равновесие установится при другом потенциале заряда металла. Ме-



15.1. Схема возникновения электродного потенциала

таллы, ионы которых обладают значительной способностью к переходу в раствор, будут заряжаться и в таком растворе отрицательно, но в меньшей степени, чем в чистой воде.

Для неактивных металлов равновесная концентрация ионов металла в растворе очень мала. Если такой металл погрузить в раствор соли с большой концентрацией ионов этого металла, то в этом случае имеющиеся в растворе положительные ионы выделяются на металле первоначально с большей скоростью, чем происходит переход ионов из металла в раствор.

В этом случае поверхность металла получит положительный заряд, а раствор — отрицательный из-за избытка анионов соли. И в этом случае на границе металл — раствор возникает двойной электрический слой и, следовательно, определенная разность потенциалов (см. рис. 15.1, б).

Таким образом, при погружении металла в воду или в раствор, содержащий ионы данного металла, на поверхности раздела металл — раствор образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов между металлом и раствором.

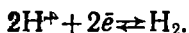
Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и температуры. Если металл опустить в раствор его соли с активностью ионов металла, равной единице, то такой потенциал называется *стандартным электродным потенциалом*.

ГАЗОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

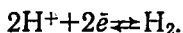
В возникновении скачка потенциала на границе благородный металл — раствор в случае, если последний не содержит катионов данного металла, важную роль играет избирательная адсорбция молекул, атомов или ионов среды. Например, платиновый электрод, покрытый тонким слоем рыхлой платины для увеличения его поверхности, энергично поглощает водород. Это используется в так называемом *водородном* электроде.

Непосредственно измерить величину потенциала отдельного электрода не представляется возможным. Поэтому электродные потенциалы измеряют путем сопоставления с потенциалом принятого для сравнения электрода. Таким электродом сравнения является водородный электрод. Он состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью, т. е. электролитически осажденной платиной. Электрод погружен в водный раствор серной кислоты с активностью ионов $a_{H^+}=1$ и омывается струей газообразного водорода под давлением 1 атм. Величину потенциала такого электрода условно принимают за нуль (при всех значениях температур).

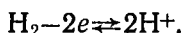
При насыщении платины водородом на поверхности металла устанавливается равновесие $H_2 \rightleftharpoons 2H$, а на границе электрода с раствором — равновесие $H \rightleftharpoons H^+ + e$, и суммарный процесс выразится уравнением



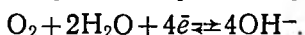
Схематически водородный электрод обозначают $2\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}$, где вертикальная черта обозначает поверхность раздела фаз. Электродный потенциал такого электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе и от давления водорода в газовой фазе. Платина здесь играет роль только инертного проводника. Когда водородный электрод соединяется с электродом, окисляющимся легче водорода, на нем протекает процесс восстановления ионов водорода:



При соединении водородного электрода с электродом, окисляющимся труднее водорода, на нем протекает процесс окисления:

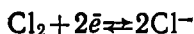


Подобно водородному может быть создан кислородный электрод $\text{OH}^-|\text{O}_2, \text{Pt}$, на границе раздела фаз которого протекает процесс



Потенциал такого электрода зависит от концентрации OH^- -ионов в растворе и парциального давления кислорода.

На границе инертного электрода, находящегося в растворе, насыщенном хлором, устанавливается равновесие



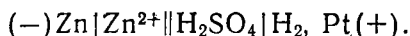
и возникает потенциал, величина которого зависит от концентрации ионов хлора в растворе и парциального давления хлора. Это хлорный электрод $2\text{Cl}^-|\text{Cl}_2, \text{Pt}$.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ. РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

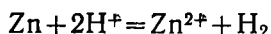
Если пластинку металла, погруженную в раствор ее соли, содержащий 1 моль в 1 л (точнее, с активностью ионов, равной 1), соединить электролитическим ключом со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент (рис. 15.2), электродвижущую силу (ЭДС) которого можно легко измерить.

Эта ЭДС будет величиной стандартного электродного потенциала металла при температуре измерения (так как стандартный потенциал водородного электрода условно принят равным нулю). Стандартный электродный потенциал будем обозначать буквой E^0 .

Взяв в качестве электрода цинк и соединив его с водородным электродом, получим гальванический элемент, схема которого запишется следующим образом:

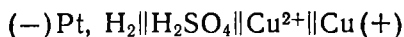


В таком элементе осуществляется суммарная реакция

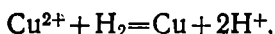


и электроны во внешней цепи переходят от цинкового к водородному электроду. E^0 цинкового электрода $-0,76$ В.

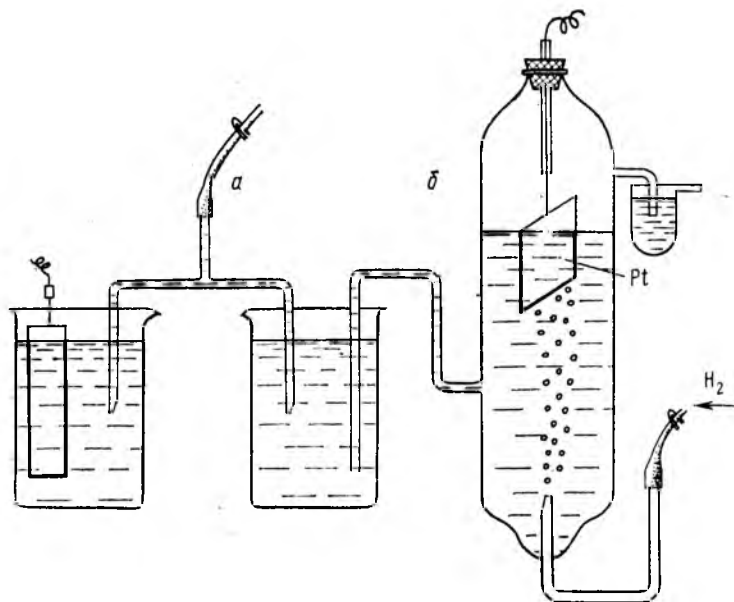
Медный электрод при указанных условиях в сочетании со стандартным электродом составляет гальванический элемент:



и $E^0 = +0,34$ В. В этом случае протекает реакция



а электроны во внешней цепи будут двигаться от водородного электрода к медному.



15.2. Гальваническая цепь для измерения электродного потенциала: *a* — электролитический ключ, *б* — водородный электрод

Как видно из приведенных примеров, стандартные потенциалы электродов, посылающих электроны к водородному электроду, имеют знак «минус», а принимающих электроны от водородного электрода — знак «плюс».

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают *электрохимический ряд напряжений металлов*, или, точнее, *ряд стандартных электродных потенциалов*: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Числовые значения стандартных потенциалов для ряда технически важных металлов приведены в табл. 15.1.

В табл. 15.1 потенциалы расположены по возрастанию их величин, что соответствует уменьшению восстановительной и повышению окислительной активности соответствующих систем. Если составить электрохимическую цепь из двух электродов этого ряда, то на одном из них, потенциал которого ниже по сравнению с другим, будет идти процесс окисления, а на другом — процесс восстановления.

Таблица 15.1

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	Потенциал, В	Электрод	Потенциал, В
Li ⁺ Li	—3,02	Ni ²⁺ Ni	—0,25
Rb ⁺ Rb	—2,99	Sn ²⁺ Sn	—0,14
K ⁺ K	—2,92	Pb ²⁺ Pb	—0,13
Ba ²⁺ Ba	—2,90	H ⁺ $\frac{1}{2}$ H ₂	0,00
Sr ²⁺ Sr	—2,89		
Ca ²⁺ Ca	—2,87	Sb ³⁺ Sb	+0,20
Na ⁺ Na	—2,71	Bi ³⁺ Bi	+0,23
La ³⁺ La	—2,37	Cu ²⁺ Cu	+0,34
Mg ²⁺ Mg	—2,34	Cu ⁺ Cu	+0,52
Al ³⁺ Al	—1,67	Hg ₂ ²⁺ 2Hg	+0,79
Mn ²⁺ Mn	—1,05	Ag ⁺ Ag	+0,80
Zn ²⁺ Zn	—0,76	Pd ²⁺ Pd	+0,83
Cr ³⁺ Cr	—0,71	Hg ₂ ²⁺ Hg	+0,86
Fe ²⁺ Fe	—0,44	Pt ²⁺ Pt	+1,20
Cd ²⁺ Cd	—0,40	Au ³⁺ Au	+1,42
Co ²⁺ Co	—0,28		

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов.

1. Чем левее в ряду напряжений находится металл, тем он химически активнее, тем легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов.

2. Каждый металл этого ряда, не разлагающий воду, вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей.

3. Все металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, вытесняют (восстанавливают) его из разбавленных кислот (типа серной или соляной, анионы которых не проявляют окислительных свойств), а стоящие правее водорода его не вытесняют.

4. Чем дальше расположены друг от друга в ряду напряжений два данных металла, тем большую ЭДС будет иметь построенный из них биметаллический гальванический элемент (т. е. гальванический элемент, у которого электроды изготовлены из разных металлов).

Для стандартных электродных потенциалов действительно выражение

$$\Delta G^0 = -nE^0F = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (15.3)$$

где ΔG^0 — уменьшение свободной энергии для электродной реакции (см. уравнение 15.2), протекающей в условиях, когда все реагирующие вещества находятся в стандартном состоянии, т. е. при активности, равной единице; n — число электронов; F — число Фарадея, равное 96 500 Кл; ΔH^0 и ΔS^0 — изменения энтальпии и энтропии.

Так как E^0 для водородного электрода принято равным нулю, то, следовательно, ΔG^0 реакции, протекающей в водородном электроде, должно быть также принято равным нулю.

Если пренебречь изменением энтропии, то

$$\Delta G^0 \approx \Delta H^0$$

и уравнение (15.3) можно переписать в следующем виде:

$$nE^0F = -\Delta H^0. \quad (15.4)$$

Общая электродная реакция



состоит из следующих стадий.

1. $\text{Me}_{\text{крист}} = \text{Me}_{\text{газ}}$. Энтальпия сублимации металла $\Delta H^0_{\text{субл}} > 0$.
2. $\text{Me}_{\text{газ}} = \text{Me}^{n+}_{\text{газ}} + n\bar{e}$. Энтальпия ионизации $\Delta H^0_{\text{иониз}} > 0$.
3. $\text{Me}^{n+}_{\text{газ}} = \text{Me}^{n+}_{\text{раствор}}$. В этом процессе выделяется тепло и энтальпия гидратации $\Delta H_{\text{гидр}} < 0$.

Таким образом, изменение энтальпии в реакции (15.5)

$$\Delta H^0 = -(\Delta H^0_{\text{субл}} + \Delta H^0_{\text{иониз}} + \Delta H^0_{\text{гидр}}).$$

Значения этих величин приведены в табл. 15.2.

Таблица 15.2

Энтальпии различных электродных реакций, кДж/моль

Электрод	$\Delta H^0_{\text{гидр}}$	$\Delta H^0_{\text{иониз}}$	$\Delta H^0_{\text{субл}}$	ΔH^0	Δ	E^0 , В
Li	-515	520	151	-155	297	-3,04
Na	-398	494	109	-205	247	-2,71
H	-1073	1307	218*	-453	—	0,00
Ag	-465	729	281	-545	-92	+0,80

* Энергия диссоциации H_2 .

Разность значений ΔH^0 соответствующих металлов и водорода, обозначенная Δ , может характеризовать относительную активность металлов, хотя пропорциональность между Δ и E^0 не вполне точная.

Из табл. 15.2 видно, что высокоотрицательное значение E для системы Li^+/Li определяется большой энергией гидратации иона лития. Из тех же соображений можно объяснить относительное положение и других металлов в ряду напряжений.

Величина электродного потенциала металла зависит от свойств металла, активности его ионов в растворе $a_{Me^{n+} \cdot mH_2O}$ и температуры T . Эта зависимость выражается уравнением Нернста

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+} \cdot mH_2O}, \quad (15.6)$$

где E_{Me} — потенциал металла в вольтах при данной активности ионов; E_{Me}^0 — стандартный электродный потенциал металла; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/град·моль; T — температура в градусах абсолютной шкалы; n — заряд (валентность) иона металла; F — число Фарадея, равное 96 500 Кл; $a_{Me^{n+} \cdot mH_2O}$ — активность ионов металла в растворе.

Для обычной при электрохимических измерениях стандартной температуре ($25^\circ C = 298 K$), при подстановке в уравнение (15.6) значений постоянных R , F и T получим

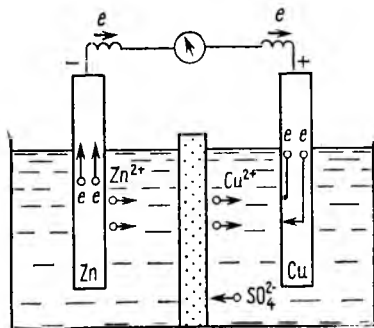
$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+} \cdot mH_2O}. \quad (15.7)$$

§ 5. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гальванический элемент — это устройство, в котором на основе окислительно-восстановительной реакции получают электрический ток, т. е. энергия химической реакции превращается в электрическую энергию. Гальванические элементы называют также химическими источниками электрической энергии, или химическими источниками тока.

Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой электролитическим ключом, образуют гальванический элемент.

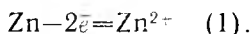
Возникновение электрического тока в гальваническом элементе обусловлено разностью электродных потенциалов взятых металлов и сопровождается глубокими химическими превращениями, протекающими на электродах. Покажем это на примере работы медно-цинкового элемента (рис. 15.3). Этот элемент (элемент Якоби — Даниэля) состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди (медный электрод), и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка (цинковый электрод). Оба раствора соприкасаются друг с другом, но



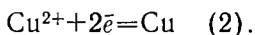
15.3. Схема медно-цинкового элемента

для предупреждения смешивания они разделены перегородкой, изготовленной из пористого материала.

На цинковом электроде, опущенном в раствор $ZnSO_4$, происходит окисление атомов цинка в ионы (растворение Zn):

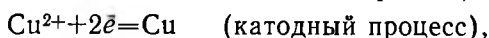
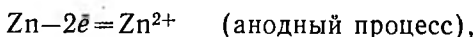


Электроды поступают во внешнюю цепь. Zn — источник электронов. На электроде из меди, погруженном в раствор $CuSO_4$, происходит восстановление ионов металла в атомы (осаждаются на электроде):

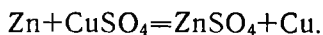


Одновременно часть ионов SO_4^{2-} переходит через пористую перегородку в сосуд с раствором $ZnSO_4$.

Суммарное уравнение процесса получим, сложив уравнения (1) и (2):



или в молекулярной форме

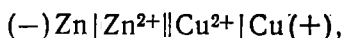


Это обычная реакция окисления-восстановления. Электрическая энергия такого гальванического элемента получается за счет химической энергии реакции.

Цинковый электрод — источник электронов, поступающих во внешнюю цепь, — принято считать отрицательным, а медный электрод — положительным. Названия электродам даются в соответствии с процессами, которые на них протекают: электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом, а электрод, на котором протекает процесс восстановления, — катодом.

В рассматриваемом элементе¹ цинк — анод (А), медь — катод (К).

Гальванический элемент можно записать в виде краткой электрохимической схемы, например:



где одна черта означает границу между электродом и раствором, две черты — границу между растворами, в скобках знаки ионов, причем анод записывается слева, катод — справа.

Максимальное значение напряжения гальванического элемента, соответствующее обратимому протеканию реакции, называется

¹ В случае электролиза (см. ниже) название электродов обратное, а именно: отрицательный электрод называется катодом (соединен с отрицательным полюсом источника тока), а положительный — анодом (соединен с положительным полюсом источника тока). Разница обусловлена тем, что условились называть электрод, удаляющий электроны из данной системы, анодом, а электрод, вводящий электроны, — катодом.

ся электродвижущей силой (ЭДС) данного элемента. ЭДС всякого работающего элемента — величина положительная. ЭДС любого биметаллического элемента можно вычислить по разности электродных потенциалов — для этого надо из величины более положительного потенциала вычитать величину менее положительного.

Если концентрации (точнее, активности) веществ, участвующих в реакции, равны единице, т. е. соблюдаются стандартные условия, то ЭДС называется его стандартной электродвижущей силой и обозначается E^0 . E^0 медно-цинкового элемента равно разности между стандартными потенциалами меди (катода) и цинка (анода), т. е.

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = +34 - (-0,76 \text{ В}) = 1,10 \text{ В.}$$

Можно определить работу, совершаемую, например, при выделении 1 моль меди в медно-цинковом гальваническом элементе.

Общие термодинамические условия обратимости применительно к работе гальванических элементов могут быть сформулированы следующим образом. Гальванический элемент работает обратимо при соблюдении двух условий: 1) если его ЭДС лишь на бесконечно малую величину превышает приложенную к нему извне и противоположно направленную ЭДС и 2) если реакция в элементе может быть полностью обращена в противоположном направлении при приложении к нему извне противоположно направленной ЭДС, которая лишь на бесконечно малую величину превышает ЭДС данного элемента.

В случае обратимой реакции, протекающей при постоянных температуре и давлении, получаемая от нее работа будет максимальной полезной работой реакции $A_{\text{макс}}$. Работа, совершаемая элементом в этих условиях, равна ЭДС элемента E , умноженной на количество прошедшего электричества:

$$A_{\text{макс}} = -\Delta G^0 = nFE^0, \quad (15.8)$$

где n — заряд иона; F — число Фарадея.

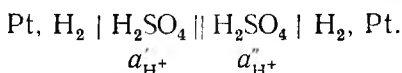
Таким образом, ЭДС элемента характеризует максимальную полезную работу, которая может быть произведена системой при протекании в ней данной химической реакции.

Так, для медно-цинкового элемента

$$A_{\text{макс}} = -\Delta G_{298}^0 = 2 \cdot 96\,500 \cdot 1,1 = 212 \text{ кДж.}$$

Это значение ΔG_{298}^0 весьма близко к измеренной стандартной энтальпии для этой реакции, равной -217 кДж. Если ту же реакцию $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ провести, просто опустив пластинку цинка в раствор сульфата меди, то практически все изменение энтальпии системы перейдет в теплоту, а работа будет равна нулю. Примерно то же произошло бы при коротком замыкании элемента, так как в этом случае процесс в нем происходил бы в термодинамически необратимых условиях, когда $A < A_{\text{макс}}$.

Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно создать, используя один и тот же раствор разной концентрации и одинаковые электроды. В этом случае гальванический элемент называется *концентрационным*, а работает он из-за выравнивания концентраций раствора. Такие элементы находят применение при измерении концентраций ионов в растворе. Примером концентрационного элемента может служить элемент, составленный из двух водородных электродов:



Если $P_{\text{H}_2} = 1$ атм, а $a_{\text{H}^+}' < a_{\text{H}^+}''$, то его ЭДС при 25°С определится уравнением

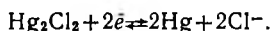
$$E = 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}^+}''}{a_{\text{H}^+}'}$$

При $a_{\text{H}^+}' = 1$ ЭДС этого элемента будет определяться концентрацией водородных ионов во втором растворе, т. е.

$$E = 0,059 \lg a_{\text{H}^+}'' = -0,059 \text{ рН.}$$

Определение концентрации ионов H^+ и, следовательно, рН среды измерением ЭДС соответствующего гальванического элемента называется *потенциометрическим*.

В качестве электрода сравнения при определении ЭДС элемента вместо стандартного водородного электрода часто используют другие электроды, более простые в изготовлении и надежные в работе. Наиболее распространен в лабораторной практике каломельный электрод. Активная масса его представляет собой пасту из ртути и каломели Hg_2Cl_2 , в которую погружен электрод (Pt, Ni, Fe и др.). Паста залита насыщенным раствором хлорида калия. Схема каломельного электрода: $\text{KCl, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$. Электродная реакция протекает по уравнению



Потенциал его определяется соотношением

$$E_{\text{калом}} = E_{\text{калом}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cl}^-]$$

и при 25°С равен +0,2458В (по стандартному водородному электроду).

Для определения концентрации ионов водорода в растворах широкое применение находит также стеклянный электрод. Он представляет собой тонкую мембрану из специального стекла, в котором повышено содержание щелочных составляющих — соединений натрия, лития и др. Потенциалопределяющий процесс на границе раствор — стекло заключается в обмене между ионами щелочного металла, например Na^+ , содержащимися в стекле,

и ионами H^+ , находящимися в растворе. Потенциал стеклянного электрода определяется уравнением

$$E_c = E_c^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+},$$

где E_c^0 — стандартный потенциал для данного сорта стекла, т. е. потенциал, который возникает при контакте этого стекла с раствором, имеющим активность ионов водорода, равную единице. Стеклянный электрод представляет собой тонкую мембрану, с обеих сторон которой находятся растворы с активностями ионов, равными a'_{H^+} и a''_{H^+} . На границах стекла с этими растворами возникают потенциалы E_c' и E_c'' . Под потенциалом стеклянного электрода принято понимать разность между этими потенциалами:

$$E_c = E_c' - E_c'' = E_c^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+}}{a''_{H^+}}.$$

При одинаковом составе растворов следует ожидать равенства E_c' и E_c'' . Однако поверхности стеклянной мембраны различны по своим свойствам, обусловленным главным образом механической, термической обработкой в процессе изготовления электрода. Разность E_c' и E_c'' называется потенциалом асимметрии стеклянного электрода, является его индивидуальной характеристикой и входит в величину стандартного потенциала стеклянного электрода.

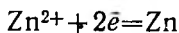
Стеклянные электроды применяют для определения рН растворов и активности ионов щелочного металла в условиях, когда пользоваться водородным электродом затруднительно или невозможно (например, в присутствии сильных окислителей).

§ 6. НАПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

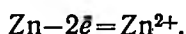
Концентрация электронов на металле, находящемся в растворе его соли с концентрацией ионов, равной 1 моль/л, тем больше, чем выше расположен металл в табл. 15.1.

Так как электроны самопроизвольно могут переходить только от электродов с высокой концентрацией электронов на электроды, где концентрация их ниже, то самопроизвольно будет протекать процесс ухода электронов с того электрода, потенциал которого ниже и который расположен в табл. 15.1 выше.

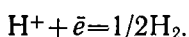
Например, в цепи, состоящей из стандартных цинкового и водородного электродов, потенциал цинка составляет $-0,76$ В. Это значит, что концентрация электронов на цинке выше, чем на водородном электроде. Электроны с цинка при замкнутой цепи будут самопроизвольно переходить на водородный электрод. Процесс



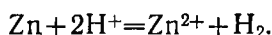
в этих условиях происходить не будет, так как потенциал водородного электрода недостаточен для протекания этой реакции. Написанная реакция возможна только тогда, когда вместо водородного электрода будет взят другой электрод, имеющий большую концентрацию электронов, т. е. более отрицательный потенциал, и соответственно меньшее алгебраическое значение потенциала. Поэтому, когда цинковый электрод соединен с водородным, возможен только процесс, идущий в обратном направлении:



Под действием электронов цинкового электрода на водородном электроде протекает реакция

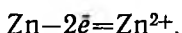


Суммируя оба процесса и учитывая, что число отданных электронов должно равняться числу принятых, получаем уравнение реакции, которая проходит в гальваническом элементе:

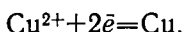


Эта реакция представляет собой не что иное, как процесс растворения цинка в растворе кислоты, который протекает самопроизвольно.

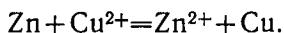
В рассмотренном выше медно-цинковом элементе на цинковом электроде происходит реакция



На медном электроде под действием электронов цинка идет реакция



Весь процесс в целом записывается уравнением



Таким образом, для предсказания направления электродных процессов и правильного написания суммарной самопроизвольной реакции практически следует выписать из табл. 15.1 реакции для каждого из составляющих цепь электродов с указанием величины потенциала; электродную реакцию, имеющую меньшее значение потенциала, переписать в обратном направлении и сложить с уравнением реакции для второго электрода, предварительно расставив стехиометрические коэффициенты так, чтобы число принятых электронов равнялось числу отданных. Получается уравнение реакции, самопроизвольно протекающей в гальванической цепи. >

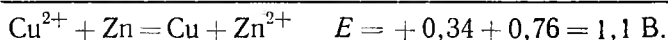
При этом если электродная реакция переписывается в обратном направлении, то знак электродного потенциала изменяется на обратный. При сложении электродных реакций потенциалы

алгебраически складываются, и их сумма даст ЭДС гальванического элемента.

Например, для медно-цинкового элемента



Переписав вторую реакцию в обратном направлении, изменив знак потенциала на противоположный и сложив, получаем уравнение всего процесса и его ЭДС:

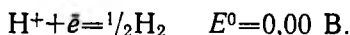


Рассмотрим несколько примеров.

1. Будет ли олово растворяться в одномолярном растворе соляной кислоты ($[\text{H}^+] = 1$ моль/л)? Для реакции



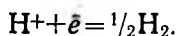
для реакции



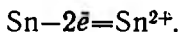
В прямом направлении самопроизвольно протекает реакция, характеризующаяся большей (алгебраической) величиной потенциала

$$E_{1/2 \text{H}_2/\text{H}^+}^0 > E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^0, \text{ так как } 0,00 > (-0,14).$$

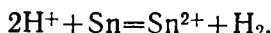
Такой реакцией является реакция



Вторую реакцию как источник электронов перепишем в обратном направлении

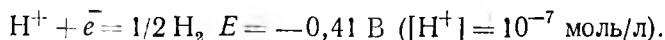


Общая реакция, проходящая в гальваническом элементе, получается суммированием обеих реакций



Итак, олово растворяется в растворе 1 М кислоты.

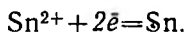
2. Будет ли олово растворяться в воде? Из таблицы потенциалов находим, что потенциал $E_{1/2 \text{H}_2/\text{H}^+}$ для воды ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$ г-ион/л) не равен нулю, как это имело место для растворов с $[\text{H}^+] = 1$, а равен $-0,41 \text{ В}$:



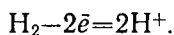
Для олова же, как и раньше,



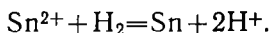
так как $(-0,14) > (-0,41)$, то в прямом направлении протекает реакция



Реакция, характеризующаяся меньшей величиной потенциала, будет протекать в обратном направлении



Суммарная реакция идет самопроизвольно:



Итак, в воде олово растворяться не может; если же через раствор соли двухвалентного олова пропустить водород, то будет образовываться металлическое олово.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

Перевод электрохимической системы под действием внешнего тока из равновесного состояния в неравновесное сопровождается изменением величины электродного потенциала. Это явление, а также разность между потенциалом электрода под током и равновесным потенциалом в том же электролите называется *электродной поляризацией*. Различают электрохимическую поляризацию и концентрационную поляризацию.

Если отсутствует электрохимический процесс, то пропускание электричества через электролит приводит к чисто физическому процессу заряжения электродов, к изменению их потенциалов. Возникает электродвижущая сила, направленная против внешнего напряжения, и ток прекращается.

Поляризация электродов происходит и при наличии электродных процессов, однако чем легче металлический электрод обменивается ионами с раствором, тем меньше поляризация. Так, увеличение отрицательного заряда электрода (сдвиг потенциала его в отрицательную сторону) сейчас же вызывает выделение некоторого количества катионов металла из раствора, которые связывают электроны металла и сдвигают потенциал электрода в положительную сторону. При включении большего напряжения происходит дальнейший процесс заряжения и изменения потенциала электродов, который будет продолжаться до тех пор, пока поляризация не приведет к возникновению электрохимических процессов, сопровождающихся потреблением и получением электронов. Тогда начнется электролиз в полном смысле этого слова и через систему начнет протекать уже стационарный ток. В этом случае проявляется электрохимическая (химическая) поляризация со своей ЭДС, направленной против приложенной извне разности потенциалов. В результате поляризации электродов ЭДС работающего элемента всегда меньше той, которая отвечает обратимой электрохимической реакции. Таким образом, причиной неприменимости к электролитам закона Ома в обычной форме

является возникновение обратно направленной ЭДС поляризации электродов, поэтому при наличии электролита в цепи этот закон следует писать в несколько измененной форме:

$$I = \frac{E - E_p}{R},$$

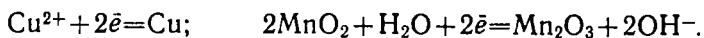
где E_p — ЭДС поляризации.

Смещение величины потенциала электрода от исходного равновесного значения, вызванное изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе, называется концентрационной поляризацией. Так, при электролизе раствора AgNO_3 с серебряными электродами концентрация электролита в катодном пространстве уменьшается, а в анодном возрастает. Это приводит к образованию концентрационного элемента, электродвижущая сила которого направлена против приложенной разности потенциалов. Концентрационная поляризация наблюдается в различных процессах промышленного электролиза, при работе аккумуляторов и др. Возникновение концентрационной поляризации снижает ЭДС химических источников тока при их работе.

Выяснение связи между величиной поляризации и скоростью электродного процесса является важнейшим методом изучения электрохимических процессов. При этом результаты измерений обычно представляют в виде поляризационных кривых — кривых зависимости плотности тока электрода от величины поляризации. Вид поляризационной кривой электродного процесса отражает особенности его протекания. Методом поляризационных кривых изучают кинетику и механизм окислительно-восстановительных реакций, работу гальванических элементов, явления коррозии и пассивности металлов, различные случаи электролиза.

Процесс устранения поляризации называется деполяризацией. Концентрационную поляризацию можно в значительной степени уменьшить перемешиванием раствора. Химическую поляризацию можно снизить введением специальных веществ (деполяризаторов), вступающих в реакцию с продуктами, обуславливающими поляризацию.

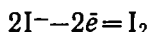
Наибольшее значение имеет катодная поляризация, благодаря которой на катоде скапливается избыток электронов и он становится более отрицательным. Для борьбы с ней обычно применяют вещества, называемые катодными деполяризаторами. Обычно это окислители, которые принимают электроны от катода, препятствуя поляризации, например, Cu^{2+} (в медно-цинковом элементе), MnO_2 (в марганцево-цинковом элементе) и др. Механизм процесса деполяризации можно представить уравнениями:



§ 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

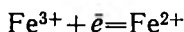
На электродах гальванических элементов протекают реакции окисления-восстановления. Материал электродов при этом изменяется. Однако могут быть построены и такие элементы, электроды которых не претерпевают изменений, а являются лишь переносчиками электронов. Гальванический элемент, в котором электродами являются две платиновые пластины, опущенные в растворы FeCl_3 и KI , дает ток за счет окислительно-восстановительного процесса без участия в нем материала электродов. Он состоит из двух полуэлементов.

В первом полуэлементе протекает процесс



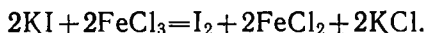
и платиновый электрод заряжается отрицательно.

Во втором полуэлементе протекает процесс



и платиновый электрод заряжается положительно. Продукты окисления и восстановления остаются в растворе.

Молекулярное уравнение этой реакции будет иметь вид



В любом полуэлементе наряду с окислителем или восстановителем имеются вещества, ими образуемые. Они составляют окислительно-восстановительные системы, или пары из окисленной и восстановленной форм.

Так, в первом полуэлементе окислительно-восстановительной системой (парой) является $\text{I}_2/2\text{I}^-$, где I_2 — окисленная форма (ставится в числителе), а 2I^- — восстановленная форма (ставится в знаменателе). Во втором полуэлементе такой системой является: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, где в числителе — окисленная форма, в знаменателе — восстановленная форма.

Потенциал, возникающий в результате окислительно-восстановительной реакции, называется окислительно-восстановительным. Потенциал измеряют для данной системы (пары). Очевидно, ЭДС элемента обусловлена величинами окислительно-восстановительных потенциалов в первом и втором полуэлементах.

Величина окислительно-восстановительного потенциала E вычисляется по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}},$$

где $a_{\text{окисл}}$ — активность окисленной формы в системе, $a_{\text{восст}}$ — то же восстановленной формы, E^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал, n — число электронов, участвующих в реакции.

Стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем при 25°С

Оксисленная форма	Восстановленная форма	Электродная реакция	E^0 , В
$2H^+$	H_2	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
$[SnCl_6]^{2-}$	$[SnCl_4]^{2-}$	$[SnCl_6]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons [SnCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	-0,15
$S_4O_6^{2-}$	$2S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0,15
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,36
$MnO_4^- + 2H_2O$	$MnO_{2(г)} + 4OH^-$	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,57
I_2 (к)	$2I^-$	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,54
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
$NO_3^- + 2H^+$	$NO_2 + H_2O$	$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	0,81
$NO_3^- + 10H^+$	$NH_4^+ + 3H_2O$	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$NO_3^- + 4H^+$	$NO + 2H_2O$	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,95
$NO_2^- + 2H^+$	$NO + H_2O$	$NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	0,98
Br_2 (ж)	$2Br^-$	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,07
$IO_3^- + 6H^+$	$I^- + 3H_2O$	$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	1,08
$O_2 + 4H^+$	$2H_2O$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
$MnO_{2(г)} + 4H^+$	$Mn^{2+} + 2H_2O$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,28
$Cl_{2(г)}$	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$ClO_3^- + 6H^+$	$Cl^- + 3H_2O$	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,44
$PbO_{2(г)} + 4H^+$	$Pb^{2+} + 2H_2O$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,45
$MnO_4^- + 8H^+$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$MnO_4^- + 4H^+$	$MnO_{2(г)} + 2H_2O$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,69
$H_2O_2 + 2H^+$	$2H_2O$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,78
$S_2O_8^{2-}$	$2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$O_{3(г)} + 2H^+$	$O_{2(г)} + H_2O$	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
F_2	$2F^-$	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,87

Для сравнения потенциалов берут соотношение $\frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} = 1$, т. е. одинаковые активности окисленной и восстановленной форм (например, каждая 1 моль/л). Тогда в уравнении $E = E^0$. Величины окислительно-восстановительных потенциалов измеряются по отношению к стандартному водородному электроду.

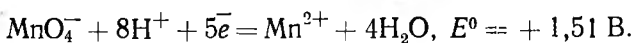
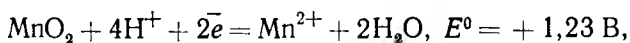
Потенциал окислительно-восстановительной системы, измеренный по отношению к обратимому водородному электроду, принятому за нуль, при условии, когда отношение активностей окисленной и восстановленной форм равно 1, называется *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом*. Так, если при указанных условиях составить гальванический элемент из системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ и водородного электрода, то стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 будет равен 1,51 В. Знак «+» означает, что электроны движутся от водородного электрода. Если электроны движутся к водородному электроду, то знак потенциала будет отрицательным (например, E^0 для $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76$ В).

Определенные таким путем стандартные потенциалы приведены в табл. 15.3. Легко заметить, что данные табл. 15.1 и 15.3 связаны между собой. Величины потенциалов в этих таблицах отнесены к стандартному водородному электроду.

Металлы, погруженные в растворы своих солей (при $a=1$), представляют собой аналогичные окислительно-восстановительные системы. Поэтому E^0 этих систем можно сравнивать (часто их помещают в одну таблицу).

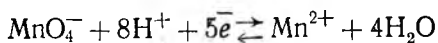
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал является количественной характеристикой как процесса окисления, так и обратного ему процесса восстановления. Чем больше числовая величина отрицательного потенциала, тем больше восстановительная способность данной пары, и наоборот, чем больше положительный потенциал, тем больше ее окислительная способность.

Например, сравним окислительные способности MnO_2 и KMnO_4 в кислой среде:



Потенциал второй реакции больше, значит, ион MnO_4^- обладает более высокой способностью принимать электроны, и он будет как окислитель сильнее и активнее действовать по сравнению с MnO_2 . Для сложных ионов, претерпевающих изменение в составе, окислительно-восстановительные потенциалы зависят от $p\text{H}$ раствора.

Например, для процесса



уравнение Нернста будет иметь вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

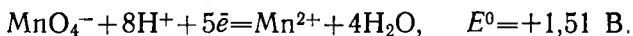
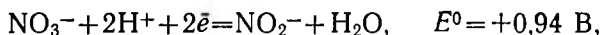
§ 8. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Окислительно-восстановительные реакции находят широкое применение на практике. Поэтому очень важно знать, в каком направлении пойдет процесс и может ли вообще данная реакция в данных условиях происходить. Каждая из электродных реакций окисления-восстановления протекает только на границе раздела электрода и соответствующего ему раствора соли. Можно построить аналогичную окислительно-восстановительную цепь, но с участием только ионов в каждом из процессов окисления и восстановления, при этом электроды, например платиновые или графитовые, не изменяются, а продукты окисления-восстановления остаются в растворе и не выделяются на электродах.

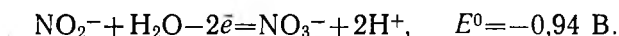
Рассмотрим пример реакции восстановления перманганата калия нитритом натрия. Составим следующий гальванический элемент:



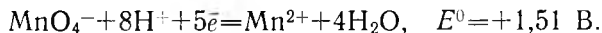
На электродах имеют место электродные процессы



В данном гальваническом элементе потенциал меньше на электроде, находящемся в растворе нитрита натрия, поэтому на этом электроде при замкнутой цепи процесс идет в сторону той реакции, которая освобождает электроны:



Следовательно, электродная реакция, характеризующаяся меньшей величиной потенциала (играет роль восстановителя), переписывается в обратном направлении, при этом знак потенциала изменяется на обратный. Реакция на электроде $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ протекает в том направлении, в котором происходит присоединение электронов:



Суммируя одну самопроизвольно протекающую электродную реакцию и другую, протекающую под действием первой, получаем общее уравнение реакции, самопроизвольно протекающей в гальваническом элементе. Суммируя электродные потенциалы, находим ЭДС элемента: $\text{ЭДС} = -0,94 + 1,51 = +0,57 \text{ В}$. Положительное значение ЭДС подтверждает возможность протекания реакции в целом.

В случае окислительно-восстановительных реакций направление протекания реакции определяется самопроизвольным пере-

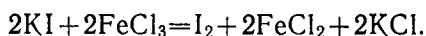
ходом электронов с электрода, где их потенциал выше, на электрод, где их потенциал ниже.

Часто возникает необходимость определить, возможно ли взаимодействие каких-либо двух веществ в водном растворе. Рассмотрим несколько примеров.

1. Можно ли действием галогена на двухвалентное железо перевести его в трехвалентное состояние? Для железа $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ $E^0 = +0,77$ В. У фтора, хлора и брома потенциал выше, а именно:

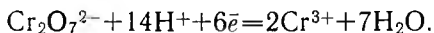
$$E_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^0 = +2,87 \text{ В}; E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36 \text{ В}, E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = +1,07 \text{ В};$$

но для йода ниже: $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,53$ В. Возможна только реакция, отвечающая большей величине потенциала. Например: $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ $E^0 = +1,36$ В. Для железа в этих условиях возможна только обратная реакция, а именно: $\text{Fe}^{2+} - \bar{e} = \text{Fe}^{3+}$ $E^0 = -0,77$ В. Тогда общей реакцией, которая протекает самопроизвольно, будет $\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{Cl}^- + 2\text{Fe}^{3+}$. Она характеризуется ЭДС = $1,36 - 0,77 = 0,59$ В. Положительное значение ЭДС свидетельствует о возможности реакции окисления-восстановления. Таким образом, фтор, хлор и бром могут переводить двухвалентное железо в трехвалентное. Йод же в связи с низким значением его потенциала не способен осуществить такой переход. В случае с йодом возможна только противоположная реакция, в которой ионы Fe^{3+} будут окислителями для йодид-ионов: $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} = \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$, или в молекулярном виде



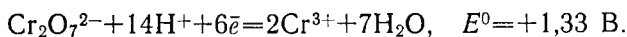
2. Возможно ли взаимодействие ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Fe^{3+} ? Прежде всего следует установить, можно ли вообще реакцию взаимодействия писать. В ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ хром находится в своей высшей степени окисления, и процесс может идти только в сторону ее уменьшения, для чего ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ должны принимать электроны. Ионы Fe^{3+} не могут быть превращены в устойчивый ион с большим зарядом, этот ион также может только принимать электроны. Таким образом, реакция между этими двумя ионами невозможна.

3. Рассмотрим более сложный пример. Возможно ли взаимодействие фторид-иона с дихромат-ионом в кислой среде? Для написания реакций нужно хорошо знать свойства элементов и их соединений. Дихромат калия в кислой среде, будучи окислителем, переходит в ион трехвалентного хрома. Составим электронно-ионное уравнение реакции:



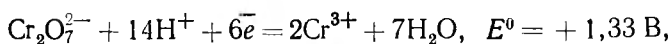
Дихромат-ион может выступать только в качестве окислителя. Для фторид-иона возможна только реакция $2\text{F}^- - 2\bar{e} = \text{F}_2$.

Итак, в одной реакции электроны принимаются, в другой отдаются, следовательно, окислительно-восстановительная реакция в принципе может быть написана. Теперь необходимо обратиться к численным значениям для выяснения возможности ее протекания:



Потенциал второй реакции выше потенциала первой, следовательно, самопроизвольно может протекать только вторая реакция, а первая под действием второй возможна только в обратном направлении. Таким образом, взаимодействие F^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионов невозможно.

Возьмем вместо фторид-иона хлорид-ион и снова сравним потенциалы реакций:



Потенциал второй реакции снова выше потенциала первой, поэтому в стандартных условиях реакция в прямом направлении не протекает. Тем не менее, если к тому же 1 М раствору дихромата калия прилить более концентрированную соляную кислоту (например, 2М HCl), начинается самопроизвольная реакция вытеснения свободного хлора и образования ионов Cr^{3+} . Противоречие теории с опытом объясняется тем, что

$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = +1,33 \text{ В}$ относится к раствору, в котором концентрации всех ионов равны по 1 моль/л. Вычислим $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}$ для растворов с большей концентрацией ионов водорода, например для 2 М раствора HCl. Согласно формуле Нернста

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2},$$

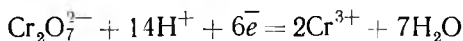
пусть

$$[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1 \text{ моль/л.}$$

В 2 М растворе HCl $[\text{H}^+] = 2 \text{ моль/л.}$ Поэтому

$$\begin{aligned} E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{2^{14}}{1} = \\ &= 1,33 + \frac{0,059 \cdot 14 \cdot 0,301}{6} = 1,37 \text{ В.} \end{aligned}$$

Итак, в 2 М растворе кислоты потенциал $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} > E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$, в таком растворе реакция



протекает самопроизвольно в указанном направлении, тогда как вторая реакция возможна только в обратном направлении $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$. Практически же потенциал $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}$ может быть значительно повышен увеличением концентрации ионов.

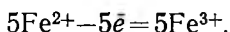
Учитывать концентрацию ионов при предсказании вероятности протекания реакции следует только в тех случаях, когда потенциалы двух сравниваемых реакций окисления-восстановления очень близки; практически же при разнице больше чем в 0,3 В о возможности протекания окислительно-восстановительной реакции можно судить по стандартным потенциалам.

С помощью окислительно-восстановительных потенциалов можно определить не только возможность протекания реакции, но и вычислить константу равновесия окислительно-восстановительного процесса.

Известно, что степень протекания реакции слева направо определяется константой равновесия, так как переход электронов в окислительно-восстановительной реакции происходит лишь до тех пор, пока существует разность потенциалов. Реакция окисления-восстановления переходит в состояние равновесия, когда разность потенциалов становится равной нулю, т. е. в данном состоянии (в состоянии равновесия) потенциалы окислителя и восстановителя становятся одинаковыми, равными. Например, при равновесии для реакции восстановления перманганата калия ионом Fe^{2+} потенциал окислителя равен потенциалу восстановителя, т. е.

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}.$$

Поскольку в данной реакции окислитель присоединяет 5 электронов, восстановитель должен поставить эти 5 электронов. Тогда процесс окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} запишется следующим ионно-электронным уравнением:



При этом значение потенциала для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ не изменится, что можно наглядно показать вычислением, используя уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5}. \end{aligned}$$

Итак, при состоянии равновесия можно записать

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} =$$

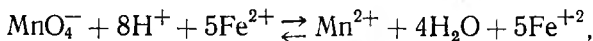
$$= E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5}.$$

Теперь запишем слева потенциалы, а справа — члены с активностями:

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 =$$

$$= \frac{0,059}{5} \left[\lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5} - \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} \right] = \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5 a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}.$$

Как видно, выражение, стоящее под знаком логарифма, равняется константе равновесия K для реакции



$$K = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5 a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}.$$

Следовательно, теперь можно записать

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{0,059}{5} \lg K,$$

или

$$\lg K = \frac{5(E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0)}{0,059}$$

и, подставив значения потенциалов, получим

$$\lg K \frac{5(+1,51 - 0,77)}{0,059} = \frac{5 \cdot 0,74}{0,059} \approx 63.$$

Тогда константа равновесия для рассматриваемого примера (восстановление перманганата калия двухвалентным железом в кислой среде) $K=10^{63}$, т. е. эта реакция практически необратима.

Зависимость константы равновесия от окислительно-восстановительных потенциалов для любой окислительно-восстановительной реакции можно выразить формулой

$$\lg K = \frac{n(E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0)}{0,059},$$

где K — константа равновесия изучаемой реакции окисления-восстановления; n — число электронов, принимаемых окислителем и отдаваемых восстановителем; $E_{\text{окисл}}^0$ и $E_{\text{восст}}^0$ — стандартные потенциалы окислителя и восстановителя.

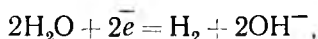
§ 9. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

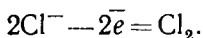
Химические реакции на электродах осуществляются за счет электрической энергии. При электролизе катод — восстановитель, так как он отдает электроны катионам, а анод — окислитель, так как он принимает электроны у атомов. Восстановительное и окислительное действие электрического тока сильнее действия химических восстановителей и окислителей.

На характер и течение электродных процессов при электролизе большое влияние оказывают состав электролита, растворитель, материал электродов и режим электролиза (напряжение, плотность тока, температура и др.). Прежде всего надо различать электролиз расплавленных электролитов и растворов. В последнем случае в процессах будут участвовать молекулы растворителя.

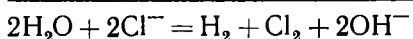
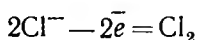
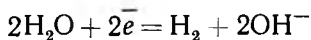
Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида натрия (электроды угольные). В этом случае в растворе находятся гидратированные ионы Na^+ и Cl^- , а также молекулы воды. Для восстановления ионов Na^+ к катоду надо приложить потенциал, равный $-2,71$ В, а для восстановления молекул воды² $-0,83$ В. Поскольку восстановление молекулы воды требует большей величины потенциала, то на катоде разряжаться будут молекулы воды, а не ионы натрия:



а на аноде будут окисляться хлорид-ионы:

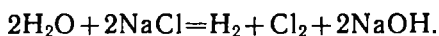


В итоге на катоде выделяется водород, а на аноде — хлор и накапливается NaOH . Сложим уравнения двух электродных процессов и получим общее уравнение электролиза водного раствора хлорида натрия:



² Вода как окислитель реагирует по уравнению $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Эта реакция протекает при потенциале $-0,83$ В.

или в молекулярной форме³:



Как же протекают реакции восстановления на катоде в водных растворах?

Ответ можно получить с помощью электрохимического ряда напряжений (см. с. 330). Чем меньше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала, тем характернее для него ионное состояние и тем труднее восстановить его ионы на катоде. При этом возможны три случая.

1. Катионы металлов, имеющих малую величину стандартного электродного потенциала (от Li^+ до Al^{3+} включительно), не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды.

2. Катионы металлов, имеющих стандартный потенциал, меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия (от Al^{3+} до H), при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

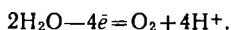
3. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал, больший, чем у водорода (от Cu^{2+} до Au^{3+}), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде.

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения алгебраической величины стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы серебра ($E^0 = +0,80 \text{ В}$), затем катионы меди ($E^0 = +0,34 \text{ В}$) и последними — катионы железа ($E^0 = -0,44 \text{ В}$).

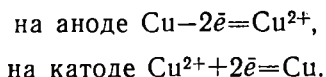
Характер же реакций, протекающих на аноде, зависит как от присутствия молекул воды, так и от вещества, из которого сделан анод. Различают нерастворимые и растворимые аноды. *Нерастворимые* аноды изготовляют из угля, графита, платины. При электролизе нерастворимые электроды сами не посылают электроны во внешнюю цепь, электроны посылаются в результате окисления анионов и молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот при их достаточной концентрации окисляются довольно легко. Если же в растворе находятся анионы кислородсодержащих кислот (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды.

В случае *растворимого* анода электроны во внешнюю цепь посылает сам анод, а не анионы раствора. Растворимые аноды изготовляются из меди, серебра, цинка, кадмия, никеля, железа и др. Однако при определенных условиях нерастворимыми становятся и аноды из железа, никеля, свинца и др.

³ В очень разбавленных растворах на аноде наряду с хлором может выделяться и кислород за счет окисления молекул воды:



В качестве примера можно привести электролиз раствора хлорида меди (II) с медным анодом. Протекающие процессы можно изобразить так:

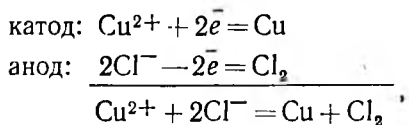


В данном случае процесс сводится к анодному окислению атомов меди и катодному восстановлению ионов меди, т. е. переносу меди с анода на катод. При этом количество соли в растворе остается неизменным.

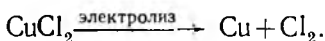
Рассмотрим несколько примеров электролиза водных растворов.

Пример 1. Как протекает электролиз водного раствора хлорида меди (II) CuCl_2 с инертными угольными электродами?

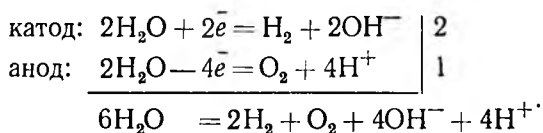
В ряду напряжений медь расположена после водорода ($E^0 = +0,34 \text{ В}$), поэтому на катоде восстанавливаются ионы Cu^{2+} и выделяется медь. На аноде окисляются хлорид-ионы Cl^- и выделяется свободный хлор:



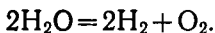
или в молекулярной форме:



Пример 2. Как протекает электролиз раствора сульфата калия с инертными электродами?



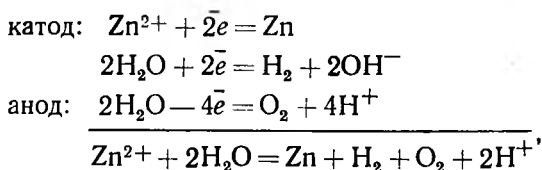
В прикатодном пространстве образуется щелочь, а около анода образуется H_2SO_4 . Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы H^+ и OH^- образуют при перемешивании воду. Поэтому окончательное уравнение будет иметь вид



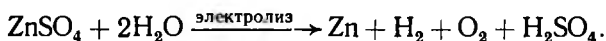
Итак, электролиз водного раствора K_2SO_4 сводится к электролизу воды, а количество растворенной соли остается неизменным, ее роль сводится лишь к созданию электропроводящей среды.

Пример 3. Как протекает электролиз раствора сульфата цинка с инертными электродами?

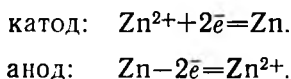
На катоде одновременно восстанавливаются катионы металла и молекулы воды, а на аноде выделяется кислород:



или в молекулярном виде:

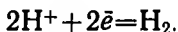


Пример 4. Как протекает электролиз водного раствора сульфата цинка с применением электродов из цинка?

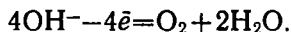


При почленном сложении этих уравнений катодной и анодной реакции получается $0=0$, а не общее уравнение. Это говорит о том, что в данном случае процесс сводится к анодному окислению цинка и катодному восстановлению его ионов, т. е. переносу цинка с анода на катод.

При большой концентрации ионов водорода на катоде может протекать реакция их восстановления:



При большой концентрации ионов OH^- они окисляются на аноде:

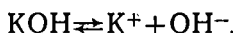


Плотность тока можно так увеличить, что, например, при электролизе раствора сульфата меди наряду с восстановлением ионов меди будет выделяться водород.

Закономерности электролиза водных растворов распространяются и на расплавы. Однако отсутствие в этом случае воды сказывается и на характере электродных процессов. Электролиз расплава, например NaCl , при нерастворимом аноде сводится к восстановлению катиона (на катоде) и окислению аниона (на аноде). Но если применять растворимый анод, например медный, то в расплавах может происходить анодное растворение металла.

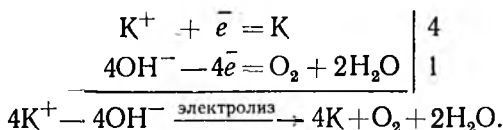
Пример 5. Как протекает электролиз расплава гидроксида калия с нерастворимыми электродами?

В расплаве гидроксид калия диссоциирует на ионы:



При протекании через расплав электрического тока к катоду будут перемещаться катионы K^+ и принимать электроны (восстанавливаться). К аноду будут подходить анионы OH^- и отдавать

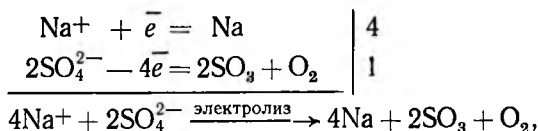
электроны (окисляться). Схема процесса выглядит следующим образом:



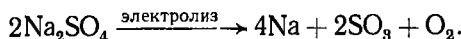
Пример 6. Как протекает электролиз расплава сульфата натрия с нерастворимыми электродами?



схема процесса электролиза:



или



НАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Процессы электролиза в принципе обратны процессам работы соответствующих гальванических элементов, и при обратимом процессе термодинамические характеристики их должны совпадать. Однако при практическом проведении электролиза процесс часто сопровождается побочными явлениями, делающими его не вполне обратимым.

Наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения данного процесса электролиза, называется напряжением разложения.

При обратимом процессе напряжение разложения равно ЭДС гальванического элемента. Однако чаще оно оказывается большим. Так, при электролизе водных растворов H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , $NaOH$, KOH в конечном счете происходит только разложение воды с выделением на катоде водорода, а на аноде — кислорода. Напряжение разложения всех этих электролитов близко к 1,70 В. Казалось бы, оно должно отвечать ЭДС цепи $Pt, H_2[\text{кислота}]O_2, Pt$. Но для этой цепи ЭДС равно 1,07 В, а найденное напряжение разложения больше его на 0,63 В. И в других случаях при электролизе нередко нужно применять разность потенциалов большую, чем ЭДС обратной цепи. Это явление называется перенапряжением при электролизе.

Перенапряжение η при электролизе равно разности между напряжением (разностью потенциалов), наложенным на электроды $E_{\text{разл}}$, и ЭДС с гальванического элемента, отвечающего обратной реакции E :

$$\eta = E_{\text{разл}} - E. \quad (15.9)$$

Перенапряжения на электродах представляют собой соответствующие составляющие перенапряжения при электролизе. Перенапряжение на электроде равно разности между потенциалом поляризованного электрода и равновесным потенциалом данного электрода.

Катодное перенапряжение — это дополнительное напряжение, прикладываемое к катоду (при этом потенциал катода смещается далее в отрицательную сторону), а анодное — к аноду (при этом потенциал анода смещается далее в положительную сторону).

Можно было бы ожидать, что при разряде положительных ионов (катионов) на катоде легче всего будут разряжаться те из них, которым отвечает наибольшее значение положительного потенциала. Аналогично при переходе с анода в раствор каких-либо положительных ионов (анодное растворение вещества) легче всего в раствор будут переходить те из них, которым отвечает наибольшее значение отрицательного потенциала. Однако указанная последовательность разряда ионов их образования на электродах часто нарушается из-за перенапряжения.

Так, при электролизе кислого раствора сульфата цинка на катоде в первую очередь должны были бы разряжаться водородные ионы, а затем ионы цинка, так как $E_{2H^+/H_2}^0 = 0,00$ В, а потенциал $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В. Но так как перенапряжение водорода на цинке очень велико ($\approx 0,70$ В), то фактически в указанных условиях будет выделяться и цинк. Выделение таких металлов, как Fe и Pb, которые стоят левее водорода в ряду напряжений, может осуществляться только благодаря тому, что они обладают перенапряжением, значительно меньшим, чем перенапряжение водорода на этих металлах, в особенности при высоких плотностях тока. Поэтому потенциал выделения водорода становится большим, чем потенциал выделения этих металлов. В других случаях, например при электролитическом получении водорода, перенапряжение, наоборот, нежелательно, так как приводит к повышенному расходу электроэнергии.

В 1905 г. Тафель эмпирически вывел уравнение, связывающее перенапряжение с плотностью тока, проходящего через раствор, т. е. со скоростью электрохимического процесса:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (15.10)$$

где η — перенапряжение, В; a и b — константы; i — плотность тока, А/см². Величина a дает значение перенапряжения на различных металлах при плотности электрического тока, равной 1 А/см². Величина b мало зависит от материала электрода и является характеристикой самого электрохимического процесса, она приблизительно равна $2 \cdot 2,3RT/nF$, т. е. 0,116 В при $n=1$ и при комнатной температуре. Это значит, что при увеличении плотности тока в 10 раз перенапряжение увеличивается на 0,116 В.

Величина a существенно зависит от материала электрода. Так, для платинового электрода $a=0,3$ В, а для свинцового $a=1,56$ В. Формула Тафеля неприменима при очень малых плотностях тока, так как из уравнения (15.10) следует, что $\eta=-\infty$ при $i=0$, в то время как фактически $\eta=0$ при $i=0$.

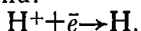
Изучению явления перенапряжения было посвящено большое число работ. Особенно детально исследовалось перенапряжение водорода. Электрохимические реакции являются сложными процессами с последовательными стадиями, и малая скорость любой из них приводит к нарушению равновесия и появлению перенапряжения.

Разряд ионов гидроксония, приводящий к выделению молекулярного водорода, включает ряд последовательных стадий.

1. Диффузная стадия. Электрохимический процесс протекает на электроде, поэтому необходима быстрая доставка ионов H_3O^+ к поверхности, что осуществляется за счет переноса ионов и их диффузии.

2. Стадия дегидратации. В ионе гидроксония протон прочно связан с молекулой воды, разряд гидроксония невозможен без предварительной дегидратации: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

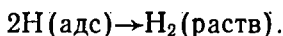
3. Стадия разряда протона:



Образовавшиеся атомы водорода одновременно адсорбируются металлом:



4. Стадии рекомбинации. По насыщении поверхности электрода адсорбированный водород рекомбинируется и переходит в раствор:



5. Стадия выделения газа. Образовавшиеся молекулы водорода пересыщают раствор и выделяются в виде пузырьков газа: $\text{H}_2 \text{ (раств)} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (газ)}$.

Теории перенапряжения различаются между собой по тому, какая из указанных стадий считается наиболее медленной, а следовательно, и лимитирующей скоростью общего электрохимического процесса.

Рекомбинационная теория была выдвинута Тафелем в 1905 г. Согласно этой теории наиболее медленной является стадия молизации (рекомбинации) адсорбированного водорода, поэтому в процессе электролиза концентрация атомного водорода на поверхности увеличивается по сравнению с равновесной, что и приводит к сдвигу потенциала электрода в отрицательную сторону. В дальнейшем эта теория была развита Н. И. Кобозевым, который связал замедление молизации водорода с энергией адсорбции водорода металлом. В рекомбинационной теории впервые было объяснено влияние материала электрода на величину перенапряжения водорода.

Теория замедленного разряда ионов в последнее время получила широкое признание. По этой теории наиболее медленной стадией сложного электрохимического процесса является процесс разряда ионов. Теория замедленного разряда, предложенная Фольмером, не учитывала строения границы электрод—раствор, поэтому не могла объяснить влияния состава электролита на величину водородного перенапряжения. Это направление получило развитие в работах А. Н. Фрумкина, который показал, что, с одной стороны, силы электростатического взаимодействия между электродом и ионами вызывают изменение концентрации реагирующих веществ в зоне реакции, а с другой — наличие двойного слоя сказывается на величине энергии активации электрохимического процесса.

К металлам, характеризующимся большим перенапряжением (малой энергией адсорбции водорода), например Hg, Pb, применима теория замедленного разряда, с помощью которой можно объяснить большинство явлений, связанных с изменениями перенапряжения водорода. К металлам, характеризующимся малым перенапряжением (большой энергией адсорбции водорода), например Pt, Ni, наиболее применима теория рекомбинации.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Процессы электролиза получили широкое и разностороннее применение в промышленности. Путем электролиза водного раствора поваренной соли получают хлор и почти весь едкий натр (каустическую соду), вырабатываемый промышленностью в настоящее время.

Из электрохимических производств, основанных на использовании электролиза для проведения окислительных или восстановительных реакций, можно назвать электрохимическое окисление NaCl в NaClO₂; производство перхлоратов окислением хлоратов; электрохимическое получение хлорной кислоты при обессоливании морской и минерализованных вод электролизным методом; получение диоксида хлора и т. д. В органической химии процессы электролиза используются в реакциях катодного восстановления нитросоединений, иминов, имидоэфиров, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, а также в реакциях анодного окисления жирных кислот и их солей, ненасыщенных кислот ароматического ряда, ацетилирования, алкилирования и др.

Металлы, восстанавливающиеся сравнительно легко, выделяются обычно не путем электролиза, а с помощью наиболее дешевого в наше время восстановителя — угля, применяемого в виде кокса. Для металлов, наиболее трудно восстанавливаемых, уголь уже непригоден, и в этом случае прибегают к катодному восстановлению, т. е. выделению путем электролиза. Такие металлы могут окисляться водой, поэтому их соединения подвер-

гаются электролизу не в водных растворах, а в расплавленном состоянии.

Так, металлический магний получается электролизом расплавленного $MgCl_2$, металлический натрий — электролизом расплавленного едкого натра, металлический алюминий — электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите $3NaF \cdot AlF_3$. Все эти процессы проводятся при высокой температуре, для алюминия, например, при $1000^\circ C$.

Другое направление применения электролиза в металлургии — рафинирование металлов (получение их в чистом виде). В наибольшем масштабе этот процесс применяется для рафинирования меди. Электролитом служат растворы $CuSO_4$ и H_2SO_4 . Листы сырой неочищенной (черновой) меди служат анодом. Процесс сводится к растворению анода и выделению меди на катоде; электролит регенерируется и сохраняется в растворе.

Электролитические покрытия металлами получили очень широкое распространение (электролитическое никелирование, хромирование, серебрение, меднение и др.).

Хромирование применяется для повышения коррозионной стойкости черных металлов, а также для увеличения твердости поверхностного слоя и сопротивления истиранию. Никелирование применяется для изменения внешнего вида изделия и т. д. Все эти процессы осуществляются методами, в общем аналогичными применяемому при рафинировании меди. Покрываемое изделие служит катодом, покрывающий металл — анодом.

§ 10. АККУМУЛЯТОРЫ

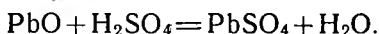
Аккумуляторами называются гальванические элементы многократного и обратимого действия. Они способны превращать накопленную химическую энергию в электрическую (при их разряде), а электрическую — в химическую, создавая запас ее в процессе их заряда. Другими словами, после получения от аккумуляторов электрической энергии (разрядка) их способность снова отдавать электрическую энергию может быть восстановлена пропусканием через них электрического тока от внешнего источника (зарядка).

Так как ЭДС аккумуляторов невелика, их при эксплуатации обычно соединяют в батареи.

Свинцовый аккумулятор — наиболее простой вариант аккумулятора — состоит из двух перфорированных (с многочисленными отверстиями) свинцовых пластин, одна из которых (отрицательная) после зарядки содержит наполнитель пор — губчатый активный свинец, а другая, положительная, — диоксид свинца. Обе пластины погружены в 25—30%-ный раствор H_2SO_4 .

Вначале перед зарядкой в поры свинцовых электродов вмазывается паста, содержащая помимо органического связующего в основном оксид свинца PbO . В результате взаимодействия ок-

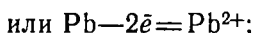
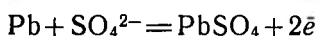
сида свинца с серной кислотой в порах обеих электродных пластин образуется сульфат свинца



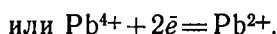
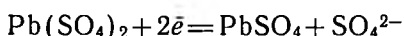
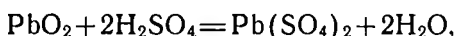
Во время разрядки аккумулятора на обоих его электродах образуется сульфат свинца PbSO_4 , на что расходуется серная кислота. При зарядке сульфат на одном электроде превращается в губчатый свинец, а на другом — в диоксид PbO_2 , причем концентрация H_2SO_4 в электролите повышается.

Процесс разрядки:

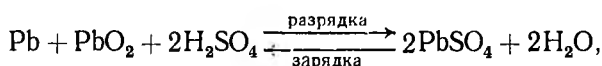
на катоде



на аноде



Суммарно химическую реакцию, протекающую при зарядке аккумулятора, можно выразить уравнением



т. е. при разрядке реакция идет слева направо, а при зарядке — справа налево. Кроме того, при зарядке на отрицательном электроде возможно восстановление ионов водорода H^+ и образование газообразного H_2 .

Если исходить из того, что свинец активнее водорода, то в первую очередь должен идти разряд ионов H^+ , но из-за высоко-го перенапряжения водорода этот процесс сильно замедлен и образование свинца преобладает:

$$\text{ЭДС аккумулятора} = E_{\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+}^0 - E_{\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 1,68 - (-0,36) = 2,04 \text{ В}.$$

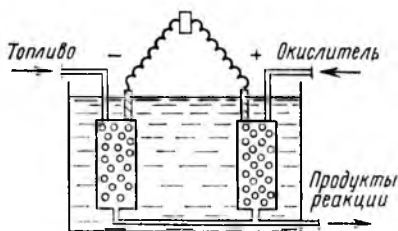
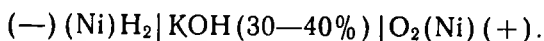
На самом деле значение ЭДС аккумулятора несколько отличается от 2,04В, если учесть, что концентрации ионов Pb^{2+} и Pb^{4+} в растворе не отвечают стандартным условиям. Помимо свинцового аккумулятора в практике находят применение никелево-кадмиевый, никелево-железный и серебряно-цинковый аккумуляторы.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Проблема преобразования химической энергии непосредственно в электрическую — одна из актуальных задач науки и техники. В настоящее время ведутся широкие исследования по использованию окислительно-восстановительных реакций горения топлива. В этом случае электрохимические элементы приня-

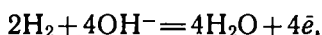
то называть *топливными элементами*. В качестве окисляющихся веществ можно применять обычное топливо — уголь, кокс, природные и искусственные горючие газы, в качестве окислителя — кислород или воздух.

Наиболее энергетически выгодный вид топлива — водород. Водородно-кислородные элементы обычно изготовляют с применением мелкопористых угольных или никелевых электродов, погруженных в щелочной раствор электролита. Схематически такой элемент (рис. 15.4) можно представить в виде

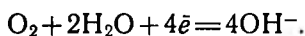


15.4. Схема топливного элемента

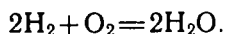
При работе элемента на отрицательном электроде протекает электродная реакция



а на положительном



Суммарная реакция



Теоретическое значение ЭДС водородно-кислородного элемента при 25°C равно 1,229 В и не зависит от состава раствора электролита.

При разрядке водородно-кислородных элементов напряжение держится в пределах 0,7—0,9 в зависимости от плотности тока на электродах.

Для эффективной работы топливных элементов используют катализаторы, которые наносят на электрод. Для водородного электрода катализаторами являются платиновые металлы, а для кислородного — смешанные катализаторы из Со и Al или Fe, Mn и Ag. Высокий коэффициент использования топлива, непрерывность их действия и другие преимущества открывают перед топливными элементами перспективы широкого применения. Уже сейчас используются топливные элементы в спутниках и космических кораблях. Перспективно применение топливных элементов вместо двигателей внутреннего сгорания на транспорте и т. д.

§ 11. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды. Ржавление железа на воздухе, образование окалина при высокой температуре, растворение металлов в кислотах — обычные примеры коррозии. В результате коррозии многие ценные свойства металлов ухудшаются: уменьшаются прочность и пластичность, возрастает трение

между движущимися деталями машин, нарушаются размеры деталей.

Вред, причиняемый коррозией в народном хозяйстве, весьма велик: примерно одна треть добываемого металла выбывает из технического употребления по причине коррозии.

Коррозия — процесс перехода из металлического состояния в ионное.

Химическая коррозия обуславливается взаимодействием металлов с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрического тока. К ней относятся образование окалины на железе при высокой температуре и вообще газовая коррозия при высокой температуре без участия электролитов.

Механизм реакции сравнительно прост. Продукты реакции образуются именно на тех участках металлической поверхности, которые вступили в реакцию. Так, на железе уже при 250—300°C появляется видимая пленка оксидов. При 600°C и выше поверхность металла покрывается слоем окалины, состоящей из оксидов железа различной степени окисления FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . Окалина не защищает металл от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые не могут препятствовать проникновению кислорода к металлу. При нагревании железа выше 800°C скорость окисления его очень быстро растет.

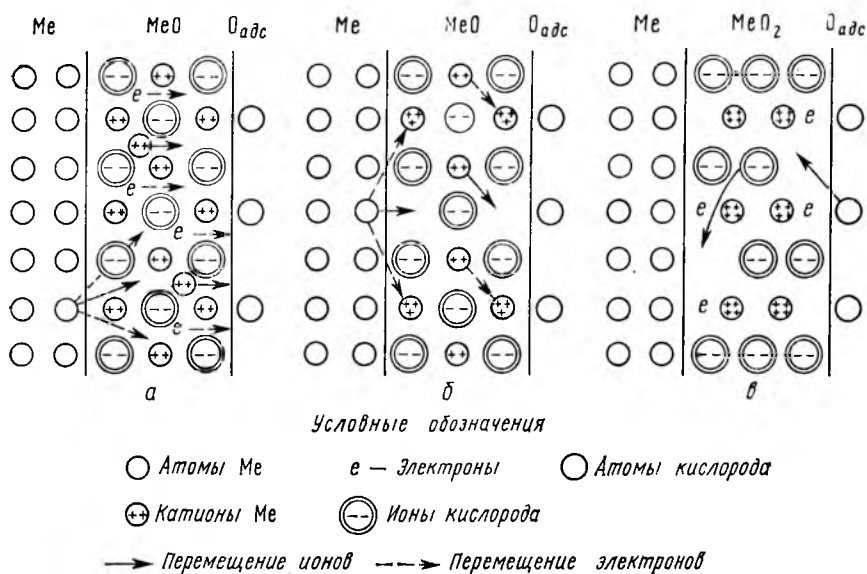
Образующиеся на металле оксидные (так называемые защитные) пленки препятствуют проникновению к металлу газов и жидкостей и его дальнейшему окислению. Чтобы обладать защитными свойствами, пленка должна покрывать металл сплошь. Это возможно, если объем оксида металла больше объема самого металла, пошедшего на образование этого оксида, т. е. если

$$\frac{V_{\text{оксида}}}{V_{\text{металла}}} > 1.$$

Для щелочных и щелочноземельных металлов это условие не соблюдается. У них $\frac{V_{\text{оксида}}}{V_{\text{металла}}} < 1$, такие пленки защитными свойствами не обладают и щелочные металлы ввиду своей химической активности принадлежат к числу коррозионно-нестойких. Наоборот, на алюминии и хrome образуются хорошие защитные пленки, благодаря чему металлы в атмосферных условиях коррозионно-стойки, несмотря на их химическую активность.

Если металлы, покрытые оксидной пленкой, продолжают корродировать, это означает, что имеет место диффузия атомов кислорода сквозь пленку к металлу и атомов металла в обратном направлении. Диффузия металла и кислорода в слое твердого защитного оксида может осуществляться по одному из двух возможных механизмов: а) движение ионов в междоузельном пространстве кристаллической решетки; б) движение ионов по пустым узлам решетки.

Эти механизмы наблюдаются при росте защитных пленок: первый — при образовании пленок ZnO, CdO, BeO, Al₂O₃ (рис. 15.5, а) и других, второй — при образовании пленок с пустыми катионными или анионными узлами в кристаллической решетке, например: Cu₂O, FeO, NiO, CoO (рис. 15.5 б), α-Fe₂O₃, ZrO₂, TiO₂ (рис. 15.5, в) и др.

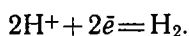


15.5. Схема механизмов диффузии в защитных оксидах

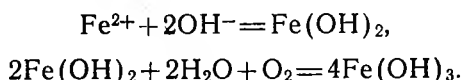
При повышенных температурах окисление металлов в воздухе происходит более интенсивно, так как диффузия через слой оксида протекает с большей скоростью.

Электрохимическая коррозия — разрушение металла при соприкосновении с электролитом с возникновением в системе электрического тока. В атмосферных условиях роль электролита играет водная пленка на металлической поверхности, в которой часто растворены электропроводящие примеси. Электродами являются сам металл и обычно содержащиеся в нем примеси. В качестве примера рассмотрим коррозию железа в контакте с медью в растворе соляной кислоты. При таком контакте возникает гальванический элемент (—)Fe|HCl|Cu(+), (рис. 15.6)

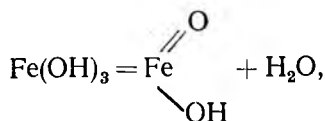
Более активный металл — железо — окисляется, посылая электроны атомам меди, и переходит в раствор в виде ионов Fe²⁺, а ионы водорода разряжаются (восстанавливаются) на меди:



Ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+} :



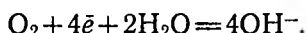
Последний частично отщепляет воду



получается продукт, отвечающий составу бурой ржавчины.

Согласно теории электрохимической коррозии при соприкосновении металла с электролитом на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. При этом анодами являются частицы металла, катодами — загрязнения, примеси и вообще участки металла, имеющие более положительный потенциал. На катодах выделяется водород, аноды растворяются.

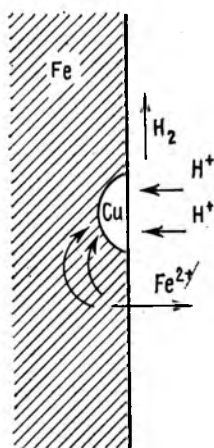
Вместо разряда ионов водорода на катодах может протекать процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите:



Это так называемая кислородная деполяризация катода. Какой процесс будет протекать — зависит от условий: в кислой среде обычно выделяется водород, в нейтральной происходит кислородная деполяризация катода (при коррозии стали, железа) и водород не выделяется.

Таким образом, при электрохимической коррозии (как в случае контакта разнородных металлов, так и в случае образования микрогальванических элементов на поверхности одного металла) поток электронов направлен от более активного к менее активному металлу (проводнику) и более активный металл корродирует. Сильно возрастает коррозия с ростом температуры.

Для образования микропар присутствие примесей необязательно. Механическая обработка изменяет электродный потенциал, поэтому соприкосновение двух участков металла — деформированного и недеформированного — достаточно для появления разности потенциалов. Корродировать будет деформированный участок поверхности. Разность потенциалов возникает и там, где обнаженный участок металла соприкасается с участком, покрытым пленкой.



15.6. Схема действия гальванической пары

Коррозия — самопроизвольный процесс, поэтому нельзя связывать ее только с действием локальных или местных элементов. Наличие этих элементов лишь усиливает коррозию.

Подземная коррозия может развиваться или под влиянием веществ, растворенных в почве (почвенная коррозия), или под действием блуждающих токов.

Разрушению подвергаются подземные газо-, водо- и нефте-трубопроводы, металлические оболочки кабелей, сваи, основания антенн и другие металлические конструкции.

Коррозия блуждающими токами — разновидность электрохимической коррозии — электрическая, или электрокоррозия, вызываемая блуждающими токами, исходящими от трамваев, метро, электрических железных дорог и различных электроустановок, работающих на постоянном токе. Они разрушают подземные металлические сооружения, трубопроводы, электрокабели.

МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Ввиду больших потерь металла, происходящих в результате коррозии металлических изделий, издавна принимались различные меры для ослабления коррозии:

- 1) антикоррозионное легирование металла;
- 2) электрохимическая защита;
- 3) металлические покрытия;
- 4) защита путем изменения коррозионной среды;
- 5) неметаллические покрытия.

Для защиты металлов от распространенного и вредного вида химической коррозии — газовой — используют жаростойкое легирование, т. е. введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость.

Следует указать на три наиболее обоснованные теории жаростойкого легирования в зависимости от предполагаемого механизма действия легирующей добавки:

1) ионы легирующего компонента входят в решетку оксида основного металла, изменяя в нем скорость диффузии;

2) легирующий компонент образует на поверхности сплава свой защитный оксид, препятствующий окислению основного металла;

3) легирующий компонент с основным металлом образует двойные (смешанные) оксиды, обладающие повышенными защитными свойствами.

Согласно первой теории малая добавка легирующего элемента должна окисляться с образованием ионов определенной степени окисления и, растворяясь в оксиде основного металла, уменьшать в нем число дефектов решетки.

Изменение числа дефектов в решетке оксидов может вызвать только введение ионов другой валентности. Так, в полупроводниковых оксидах с избытком металла (например, в ZnO) три иона Me^{2+} в узлах решетки оксида заменяются двумя иона-

ми Me^{3+} (например, Al^{3+}); поскольку должна сохраняться электронейтральность, эти два иона Me^{3+} займут места двух ионов Me^{2+} , а на место третьего иона Me^{2+} перейдет этот же ион из междоузельного пространства, что уменьшит концентрацию междоузельных катионов и приведет к снижению скорости диффузии катионов и скорости окисления основного металла, которая контролируется диффузией катионов.

Согласно третьей теории легирующий компонент может образовывать с основным металлом двойные (смешанные) оксиды типа шпинели, например $FeCr_2O_4$, $FeAl_2O_4$, обладающие повышенными защитными свойствами по сравнению с оксидами компонентов сплава.

По характеру защитного действия против коррозии различают *анодные* и *катодные покрытия*. К анодным относятся такие покрытия, в которых покрываемый металл обладает в данной среде более отрицательным электродным потенциалом, чем защищенный, т. е. стоит левее него в ряду напряжений, например оцинкованное железо. К катодным относятся покрытия с противоположным соотношением в свойствах металлов, например железо луженое или покрытое медью.

Пока слой, покрывающий основной металл, полностью изолирует его от воздействия окружающей среды, принципиального различия между этими двумя видами покрытий не возникает. При нарушении же целостности покрытия создаются совершенно различные условия. Катодное покрытие (например, олово на железе) в этом случае перестает защищать и, создавая с основным металлом гальванический элемент, усилит своим присутствием его коррозию. Анодное же покрытие (например, цинк на железе) будет лишь само подвергаться разрушению и, разрушаясь, защищать основной металл, несмотря на нарушение целостности покрывающего слоя.

В промышленности часто применяют так называемую *протекторную защиту*, пригодную в тех случаях, когда защищаемая конструкция (корпус судна, подземный трубопровод) находится в среде электролита (морская, почвенная вода). Для осуществления протекторной защиты используют специальный анод — протектор (например, старые железные детали, алюминиевые сплавы и т. д.) с более отрицательным потенциалом, чем потенциал металла защищаемой конструкции.

В других методах, называемых *катодной защитой*, аналогичный результат достигается присоединением защищаемого металла к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. Защитное действие осуществляется благодаря повышению концентрации электронов в поверхностном слое металла, что затрудняет растворение его.

Скорость процессов кислотной коррозии может быть значительно уменьшена введением в кислоту *ингибиторов* (*замедлителей*) коррозии. Это вещества, которые при введении в незначительном количестве в коррозионную среду заметно снижают ско-

рость коррозии. К числу ингибиторов относятся многие вещества, принадлежащие к различным классам органических соединений, например к альдегидам, гетероциклическим соединениям, белкам и др.

Сложные по составу ингибиторы кислотной коррозии используются в промышленности. Они вводятся в кислоту в небольшом количестве, примерно 0,1—0,5%, не мешая растворению оксидов и тормозя коррозию железа в сотни и тысячи раз.

Введение ингибиторов не меняет свойств кислоты. Ингибированная кислота действует и на оксиды и на соли, но теряет свою агрессивность по отношению к металлам. Происходит это вследствие того, что ингибиторы адсорбируются на поверхности металла, образуя тонкие пленки. При этом они выводят из строя коррозионные микропары, препятствуя катодному или анодному процессу или обоим вместе.

Неметаллические покрытия делятся на неорганические и органические. Из неорганических покрытий укажем на оксидные и фосфатные пленки на железе. При кипячении железа в растворе солей фосфорной кислоты (обычно солей Fe и Mn) получают фосфатные пленки, хорошо защищающие от коррозии в атмосфере.

Широко распространены органические покрытия, например лаки. Это растворы веществ, способных при высыхании образовывать пленки. Если в раствор лаков введены тонкораздробленные минеральные вещества, то получают смеси, называемые красками. Краски употребляют для защиты зданий, железнодорожных мостов, вагонов, станков и т. д.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексными, или координационными, соединениями называются соединения, полученные путем сочетания отдельных, способных к самостоятельному существованию простых соединений, ионов или молекулярных групп. В молекулах комплексных соединений всегда можно выделить центральный атом или ион, получивший название комплексообразователя, вокруг которого сгруппированы, или координированы, другие ионы или молекулярные группы — лиганды, или адденды¹.

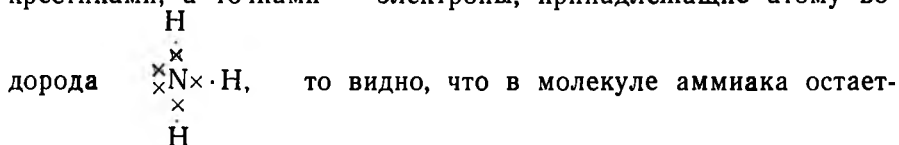
Например, известное всем соединение $K_3[Fe(CN)_6]$ — красная кровяная соль — типичный представитель подобных соединений. Здесь центральный ион металла Fe^{3+} является комплексообразователем. Он координирует вокруг себя 6 ионов CN^- , образующих вместе $[Fe(CN)_6]^{3-}$ — комплексный ион, или внутреннюю сферу комплексного соединения. В формуле соединения эта координационная сфера заключается в квадратные скобки. 3 иона K^+ образуют внешнюю сферу комплекса.

В целом комплексное соединение электронейтрально. Комплексный ион обладает большой устойчивостью, при диссоциации в растворе существует самостоятельно. Число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется координационным числом (КЧ). В нашем примере КЧ Fe^{3+} равно 6. Как мы увидим ниже, составными частями комплексных соединений могут быть не только ионы, но и нейтральные молекулы. Например, $Ni(CO)_4$ — тетракарбонил никеля — также комплексное соединение, где лигандами являются нейтральные молекулы CO . Обратите внимание, комплексообразователь — никель — также нейтральный атом. Комплексные соединения на сегодня представляют обширную группу химических соединений. Их известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они имеют исключительно большое значение в живой и неживой природе.

В качестве примера можно назвать гемоглобин, представляющий собой комплексное соединение железа, благодаря которому осуществляется перенос кислорода из легких к клеткам ткани; хлорофилл — комплексное соединение магния — ответственный за фотосинтез в растениях.

¹ Лат. «лигане» — связывать, «адицио» — прибавление.

Комплексные соединения находят широкое применение в промышленности как катализаторы в производстве кислот, в химической переработке нефтей; для получения электрохимических покрытий, извлечения металлов (Al, Fe, Au, Pt, Co, W) из руд, получения лаков, красок, фотоматериалов, консервирования пищи. К комплексным соединениям относятся многие кристаллогидраты, например медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Четкой границы между простыми и комплексными соединениями провести нельзя. Комплексные соединения отличаются от всех других наличием (помимо обычной) особой связи, которая получила название *координационной*, отсюда и второе название этого класса соединений — координационные. Это дополнительный вид связи, благодаря которой возможно образование стабильных соединений из двух других, имеющих насыщенную в обычном смысле валентность. Примером может служить образование стабильного $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ при взаимодействии хлорида Co^{3+} и аммиака. Атом азота (электронная структура $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) в молекуле имеет максимальную валентность по водороду, соответствующую использованию всех неспаренных электронов $2p_x 2p_y 2p_z$ для образования пар с электронами водородных атомов. Если изобразить молекулу NH_3 , пользуясь диаграммой Льюиса, где электроны, первоначально принадлежащие атому азота, обозначены крестиками, а точками — электроны, принадлежащие атому во-



неподеленная пара электронов, принадлежащая атому азота, за счет которой возможно присоединение других ионов со свободными орбиталями, например H^+ , Co^{3+} и др., в результате чего возникает дополнительная связь. В данном случае атом азота представляет на связь пару электронов и является донором электронов, а ион H^+ — акцептором. Поэтому эту связь называли донорно-акцепторной.

Комплексные соединения впервые были получены еще в середине прошлого столетия. И. Берцелиус называл их молекулярными. Первые попытки объяснения их строения были сделаны Т. Гремом и К. Гофманом (по аналогии образования аммонийных солей). Однако структурные формулы К. Гофмана носили формалистический характер. На смену им пришла теория Бломстранда—Иергенсена, по которой образование комплексных соединений рассматривалось как внедрение различных групп (в том числе и аммиака) между анионом и катионом соли (при этом валентность центрального атома не менялась). Большой вклад в развитие теории координационных соединений внес А. Вернер. В России работы по развитию химии координационных соединений начал Д. И. Менделеев и в своем классическом труде «Основы химии» высказал ряд соображений по свойствам и строению комплексных соединений. Принципиально важные комплексно-химические работы уже в конце прошлого века были выполнены Н. С. Курнаковым. Систематические исследования комплексных соединений были проведены Л. А. Чугаевым и его учениками И. И. Черняевым, А. А. Гринбергом, О. Е. Звягинцевым. Большой вклад в химию координационных соединений внесли И. В. Танаев, В. И. Спицын, Ю. А. Буслаев, К. Б. Яцимирский.

§ 2. КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЕРНЕРА

Несмотря на то что комплексные соединения известны были более двух столетий, понять причину их образования стало возможным благодаря исследованиям швейцарского ученого А. Вернера, предложившего в 1893 г. теорию, которая вошла в химию как *координационная теория Вернера*. Рассматривая строения комплекса железа $K_3[Fe(CN)_6]$, мы практически познакомились с основными положениями этой теории, которые можно сформулировать следующим образом.

1. Комплексные соединения имеют «центральное» строение. Атомы элементов могут проявлять *два типа валентности — главную и побочную*.

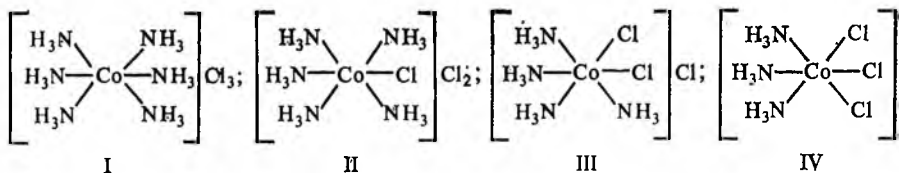
Главная валентность отвечает обычной валентности элемента, проявляемой в результате взаимодействия отдельных атомов или радикалов. За счет главной валентности образуются соединения первого порядка, например H_2O , HNO_3 , $CdSO_4$. Валентности атомов при этом насыщаются неполностью.

Побочная валентность — это дополнительная валентность, за счет которой возможно взаимное сочетание отдельных молекул, радикалов, частиц, способных к самостоятельному существованию, приводящее к образованию соединений высшего порядка.

2. Атомы каждого элемента стремятся насытить как главную, так и побочную валентность.

3. Каждый атом стремится окружить себя другими атомами или атомными группами, получившими название «*лиганды*», или «*адденды*». Это явление Вернер назвал *координацией*, а число групп, связанных непосредственно с центральным атомом, — *координационным числом*. При этом несущественно, присоединены ли соответствующие лиганды главной или побочной валентностью. Следовательно, атомы имеют другие дополнительные силы сродства, природа которых А. Вернеру была неясна.

Главная валентность изображалась А. Вернером сплошной чертой, а побочная — пунктиром. Тогда строение комплексных соединений кобальта с аммиаком $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ изображалось следующим образом:



Такое строение подтверждается физико-химическими свойствами этих соединений, а также реакциями с $AgNO_3$. В I случае соль взаимодействует с $AgNO_3$ немедленно и ионом Ag^+ осаждаются все ионы Cl^- , во II — лишь два иона Cl^- из трех; в III

—один и в IV Cl⁻ не осаждается. Следовательно, характер связи хлора в молекуле комплекса неодинаков и способность к диссоциации различна. IV соединение практически не диссоциирует и является неэлектролитом. Координационная теория Вернера вполне объясняет строение комплексного соединения CoCl₃·6NH₃ и поведение его в растворе.

Природа центрального иона (электронная конфигурация, размер и степень окисления) определяет многие свойства комплексного соединения, в том числе окраску, термическую устойчивость, магнитные и другие свойства. Комплексообразователями могут быть как непреходные, так и переходные металлы, последние значительно чаще. Поэтому химии комплексных соединений часто отождествляют с химией переходных элементов.

Типы комплексных соединений весьма различны. Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть вещества, не диссоциированные на ионы, т. е. неэлектролиты. Например:

Кислоты	Основания	Соли	Неэлектролиты
H[AuCl ₄]	[Ag(NH ₃) ₂]OH	[Ni(NH ₃) ₆](NO ₃) ₂	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]
H ₂ [SiF ₆]	[Cu(NH ₃) ₂](OH) ₂	Na ₃ [AlF ₆]	[Fe(CO) ₅]

В качестве лигандов могут выступать различные электроположительные, электроотрицательные и нейтральные частицы (табл. 16.1). Некоторые лиганды содержат в своих молекулах несколько групп, которыми они могут присоединяться к комплексообразователю. Такие лиганды занимают не одно место,

а число мест, равное числу групп, и называются полидентантными. Например, NH₂CH₂CH₂NH₂ имеет две группы NH₂, которые займут два места (в комплексе). Координационная емкость (дентантность) NH₂CH₂CH₂NH₂ равна двум.

Таблица 16.1

Наиболее распространенные лиганды

Нейтральные молекулы	CO — карбонил NH ₃ — аммин H ₂ O — аква NO — нитрозил
Положительные ионы	NH ₂ NH ₃ ⁺ — гидразинум
Отрицательные ионы	O ₂ ⁻ — оксо O ₂ ²⁻ — пероксо OH ⁻ — гидроксо H ⁻ — гидридо, или гидро F ⁻ — фторо Cl ⁻ — хлоро NO ₂ ⁻ — нитро CN ⁻ — циано

§ 3. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основы номенклатуры комплексных соединений были разработаны А. Вернером. Они могут быть сведены к следующему: для комплексных катионов вначале называют лиганды — кислотные остатки с добавлением окончания -О, затем ли-

ганды — нейтральные молекулы с названиями, представленными в табл. 16.1, затем — название центрального атома — с добавлением окончаний, отвечающих степени окисления его:

1 — а; 2 — о; 3 — и; 4 — е; 5 — ан; 6 — он.

Например: $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ — диэтилендиаминдиаквохромхлорид (количество лигандов и ионов отмечается греческими приставками ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д.).

Для комплексных анионов все аналогично, только степени окисления центрального иона отмечаются суффиксами *-ит* или *-ат*.

Например: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферриат калия;

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферроат калия;

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ — тетранитродиаминокобальтиат аммония.

Те же принципы соблюдаются и при наименовании комплексных соединений, не являющихся электролитами.

Например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ — тетрабромидиаминоплатина.

В 1960 г. Международный союз по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) опубликовал новую номенклатуру по координационной химии, по сути незначительно отличающуюся от номенклатуры В. Вернера. Основное отличие новой номенклатуры от вернеровской состоит в замене окончаний и суффиксов, показывающих степень окисления, римскими цифрами в скобках. Например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — гексаамминокобальт (III) хлорид. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ — трихлортриамминокобальт (III).

Итак, правила ИЮПАК следующие.

1. Вначале называют катион, а затем анион. Например: $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ — натрия гексахлорорутенат (VII).

2. Лиганды называют в такой последовательности: вначале отрицательно заряженные, затем нейтральные и в конце — положительно заряженные. Например: $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ — аммония тетранитродиаминокобальтат (III).

3. Название анионных комплексов оканчивается на *-ат*. Например: $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ — калия тетрагидроксоцинкат (II).

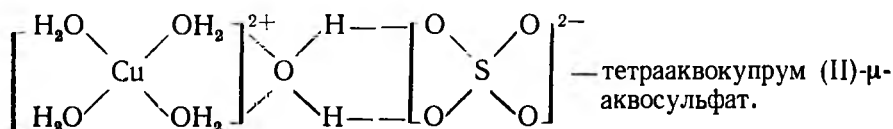
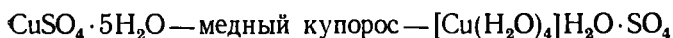
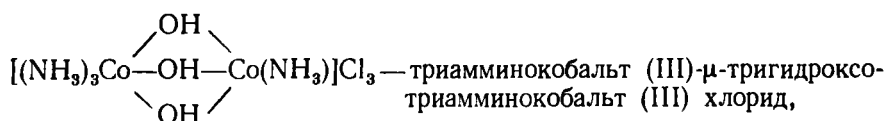
4. Нейтральные лиганды называют в соответствии с табл. 16.1, т. е. нейтральные молекулы сохраняют свое название за исключением воды — акво и NH_3 — аммин, лигандам-анионам добавляется окончание *-о*, катионам — *-иум*.

5. Степени окисления центрального атома обозначают римской цифрой в круглых скобках. С учетом этих правил назовем некоторые комплексы: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ — хлоропентаамминокобальт (III) сульфат; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — калия гексацианоферрат (III); $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_4]$ — тетрахлорэтилендиаминплатина (IV); $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — калия тетрагидроксоалюминат (III).

Если лиганды имеют сложные названия, то их заключают в круглые скобки и их количество указывают приставками: *бис-*, *трис-*, *тетракис-*, *пентакис-* и т. д. Например: $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{CNCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_5]\text{Cl}$ — цианопентакис (бензилизоцианид) железо (II) хлорид; $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ — трис (этилендиамин) кобальт (III) хлорид.

Для мостиковых комплексных соединений, имеющих два и более атомов-комплексообразователей, соединяемых «мостиками», перед мостиком ставится символ μ .

Например:



§ 4. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В связи с многообразием комплексных соединений классификация их затруднена. Вначале были склонны делить их на две группы: 1) вернеровские комплексы и 2) карбонилы металлов и металлоорганические соединения, где лигандами являются молекулы, ионы органических соединений и существует связь $\text{Me}-\text{C}$ в значительной мере ковалентная.

Соединения первой группы имеют солеобразный характер с преобладанием ионной структуры. Наиболее распространенной является классификация по типу лигандов.

КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОНОДЕНТАНТНЫЕ ЛИГАНДЫ

1. *Аквокомплексы*, или гидраты, типа $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (лиганды — нейтральные молекулы воды).

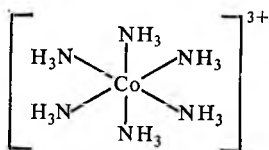
2. *Аммиакаты* типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (лиганды — молекулы аммиака).

3. *Карбонилы металлов* типа $[\text{Co}(\text{CO})_6]$; $(\text{CO})_4\text{Me}_2(\text{CO})_{10}$ (лиганды — молекулы CO).

В комплексе типа $[\text{Me}_2(\text{CO})_{10}]$, например: марганца $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ содержатся два атома марганца, связанные между собой ковалентной связью, и десять молекул CO , удерживаемых донорно-акцепторной связью. Аналогично построены комплексы $\text{Ta}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Такие комплексные соединения называются кластерами, т. е. многоядерные соединения, в которых образуются химические связи непосредственно между атомами переходных металлов.

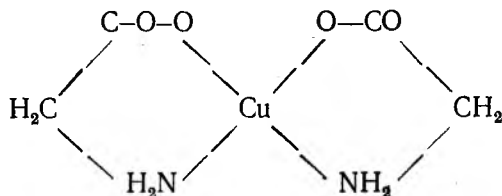
4. *Полигалогениды* типа $\text{Me} [\Gamma(\text{F}_2)]$ (комплексообразователь — галоген, а лиганды — молекулы галогенов). Например: $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)]$; $\text{K}[\text{I}(\text{Cl}_2)]$; $\text{K}[\text{I}=\text{V}(\text{Cl}_2)]$; $\text{CrBr}(\text{Br}_2)_2$.

который можно получить замещением шести молекул монодентантных лигандов — NH_3 в гексааминокобальте (III):

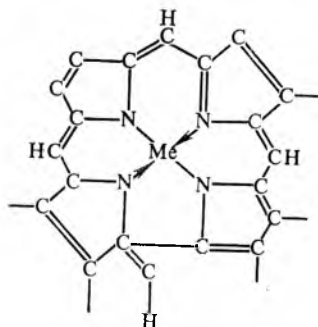


этилендиамином $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ в молекуле которого два донорных атома азота разделены двумя атомами углерода. Получается комплексная частица, содержащая три пятичленных цикла, каждый из которых, как клешня, «сжимает» комплексообразователь. Такие комплексные соединения называются клешневидными, или хелатными (греч. «хелате» — клешня).

Особую группу составляют *внутрикомплексные* соединения, например, комплекс меди с аминокислотой, где центральный атом Cu связан с молекулой лиганда одновременно главной и побочной валентностями:

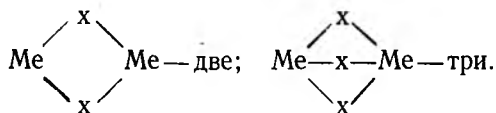


К внутрикомплексным соединениям относятся и важнейшие природные соединения — гемоглобин и хлорофилл. Структура их ядер одинакова, только в гемоглобине $\text{Me}=\text{Fe}^{2+}$, а в хлорофилле $\text{Me}=\text{Mg}^{2+}$.

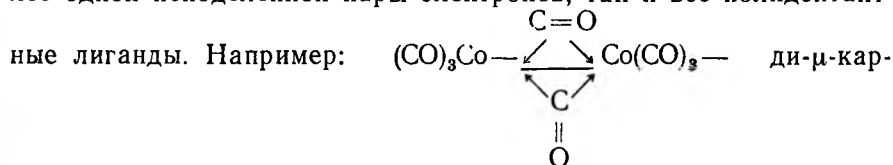


МНОГОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ НЕСКОЛЬКО НЕПОДЕЛЕННЫХ ПАР

Такие лиганды могут образовывать связи с двумя комплексообразователями, выполняя роль мостиковой группы ($-x$) между ними типа $\text{Me}-x-\text{Me}$:



Функции мостиковых групп могут выполнять как монодентантные лиганды OH^- ; O^{2-} ; CO ; S^{2-} ; Cl^- ; NH_2^- , содержащие более одной неподеленной пары электронов, так и все полидентантные лиганды. Например:



бонилгексакарбонилдикоальт (0) (в названии мостиковых лигандов к их обычному названию добавляется греческая буква μ).

К многоядерным комплексным соединениям относятся *поликислоты и их производные*. Различают *изополикислоты* — продукты взаимодействия кислоты с ее же ангидридом. Например: $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3 = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — двухромовая кислота; $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{CrO}_3 = \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} = \text{H}_2\text{CrO}_4(\text{CrO}_3)_2$ — трихромовая кислота. Подобные изополикислоты характерны для кислот элементов пятой группы — ванадия, ниобия, тантала и шестой группы — хрома, вольфрама, молибдена, а также кремния и др.

Гетерополикислоты рассматриваются как продукты замещения шести атомов кислорода, координированных вокруг атома комплексообразователя, ионами типа WO_4^{2-} ; $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$; MnO_4^{2-} ; $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$; например $\text{Ag}[\text{Sb}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

§ 5. ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для комплексных соединений характерно явление изомерии. Изучение изомерии позволило впервые установить их пространственное строение. Рассмотрим кратко основные типы изомерии комплексных соединений.

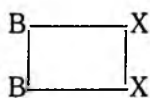
1. *Сольватная, в частности, гидратная изомерия* характерна для веществ, имеющих одинаковый состав, но различающихся по функции (характеру связи) молекул воды, входящих в состав соединений. Например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ гексааквохром (III) хлорид (или гексагидрат хлорида хрома) может иметь следующие структуры: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, доказать которые нетрудно реакцией с AgNO_3 .

2. *Ионизационная изомерия (метамерия)* связана с различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения. Например, метамеры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{OH}_2)$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$.

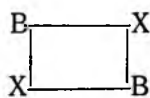
3. *Координационная изомерия* присуща тем комплексным соединениям, в которых как катион, так и анион являются комплексными, т. е. имеются два атома комплексообразователя. Например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{S}_2\text{O}_4)_3]$, происходит обмен заместителями.

4. *Геометрическая, или пространственная, изомерия* связана с различным расположением лигандов вокруг центрального атома. Вернером были впервые внесены пространственные представления в теорию строения комплексных соединений. Позже им было синтезировано большое число геометрических изомеров. При координационном числе центрального атома, равном четырем, геометрическая равноценность лигандов достигается при их расположении по углам квадрата, тетраэдра, пирамиды.

Для соединений типа $[\text{AB}_2\text{X}_2]$ возможны два изомера:

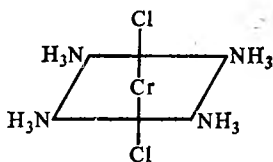


цис-изомер

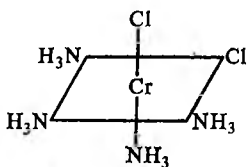


транс-изомер

При октаэдрическом расположении шести лигандов для комплексного соединения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ возможны такие два изомера:



Транс-форма



Цис-форма

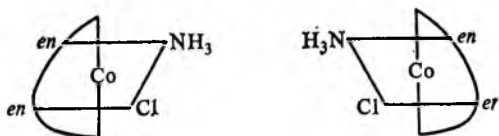
В первом случае атомы Cl расположены по разные стороны от центрального атома хрома, во втором — по одну сторону.

Такое строение требует подтверждения, что делается обычно путем синтеза различных изомеров одинакового состава и доказательства их строения различными физическими методами.

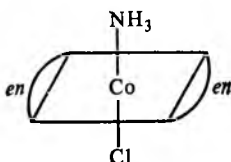
На рис. 16.1, а представлена структура тетраэдрического комплекса $[\text{AlBr}_4]^-$.

5. *Оптическая изомерия* (или зеркальная) наблюдается для веществ с одинаковой относительной молекулярной массой, молекулы которых не имеют центра и плоскости симметрии. Примером оптических изомеров может быть соединение $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{X}_2$ — *цис-изомер*, которое может существовать в двух оптических антиподах (как показал А. Вернер в 1911 г.).

Наличие оптической изомерии вытекает из пространственной модели комплексных ионов



У *транс*-изомера этого комплексного иона имеются центр и плоскость симметрии, и поэтому он не имеет оптических изомеров, что следует из пространственной модели

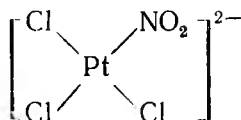


Разделение смеси двух оптических антиподов проводится различными методами (механические, адсорбции, ориентации на затравках и т. д.).

На основании знания пространственной структуры комплексных соединений в 1926 г. И. И. Черняевым была открыта важнейшая закономерность, которой подчиняется реакционная способность комплексных соединений, получившая название «*транс*-влияние». Суть его заключается в том, что неоднородные лиганды в *транс*-положении оказывают друг на друга влияние, обуславливающее их способность вступать в реакции замещения (обмена). Это явление присуще комплексам с квадратной или октаэдрической структурой.

По силе своего *транс*-влияния лиганды располагаются в ряд: CO , NO , NO_2^- , I^- , Br^- , Cl^- , NH_3 , OH^- , H_2O . Слева направо активность членов ряда падает.

Так, для комплекса



из трех ионов хлора легче других замещается тот, который находится в *транс*-положении к сильно *транс*-активному лиганду NO_2^- . Это позволяет проводить направленный синтез веществ.

§ 6. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

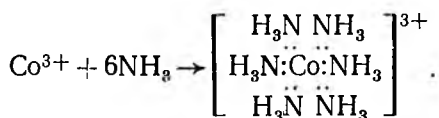
Созданная А. Вернером координационная теория комплексных соединений базировалась на представлении о главной и побочной валентностях, или (как ее теперь называют) на координационной связи, природу которой Вернер не сумел определить, так как в то время не было известно электронное строение атома.

В настоящее время природу координационной связи можно описать тремя методами: методом валентных связей, теории кристаллического поля и методом молекулярных орбиталей. Суть двух из них была изложена в общем виде в гл. 6 «Химическая связь». Здесь мы остановимся на применении этих теорий к объяснению связи в координационных соединениях.

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (МВС)

Метод валентных связей предполагает, что связь осуществляется за счет спаривания двух электронов, принадлежащих двум разным атомам, при этом возникает ковалентная связь. В комплексных соединениях, как показал Н. Сиджвик, происходит образование обычных ковалентных связей по этому механизму. Это главная валентность. Образуются также связи по донорно-акцепторному механизму, когда оба составляющих ее электрона принадлежат одному и тому же атому. Так образуется побочная координационная связь. Донорами могут быть атомы азота, кислорода, фосфора, серы.

Рассмотрим это на примере образования комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$:



Здесь, как и в случае образования иона NH_4^+ , электронная пара молекулы аммиака (донор) используется для связи с ионом-комплексобразователем Co^{3+} (акцептор).

Согласно представлениям Н. Сиджвика, при комплексообразовании центральный ион металла заполняет свою электронную оболочку до устойчивой оболочки инертного газа. При этом при образовании связи центральный атом Co^{3+} принимает от лигандов (молекул NH_3) на свои орбитали по два электрона. В нашем случае атом кобальта имеет 27 электронов, из них 3 электрона отданы внешнесферным атомам, а 6 молекул аммиака дают на образование связи 12 электронов. В электронной оболочке кобальта оказывается $27 - 3 + 12 = 36$ электронов, т. е. столько, сколько в электронной оболочке атома криптона. Количест-

во образованных связях равно координационному числу, т. е. общее число электронов вокруг атома или иона-комплексобразователя складывается из электронов, ранее принадлежащих этому атому, и электронов, передаваемых лигандом.

Суммарное число электронов Н. Сиджвик назвал эффективным атомным номером (ЭАН) данного центрального атома. Во многих случаях по величине оно равно порядковому номеру одного из инертных газов. Н. Сиджвик считал, что комплексобразователь координирует вокруг себя такое число лигандов, чтобы его эффективный атомный номер соответствовал наиболее стабильной электронной конфигурации. Это правило позволяет предсказать состав простейших координационных соединений, например карбониллов.

Описание рассмотрения связи в комплексных соединениях с позиции электронной теории связи должно обязательно учитывать перекрывание атомных орбиталей центрального атома и лигандов. Этот способ описания связей в комплексных соединениях предложен Л. Полингом. Согласно ему координационная ковалентная связь образуется за счет перекрывания ряда орбиталей центрального атома, число которых равно числу лигандов, с орбиталями лигандов. Донорно-акцепторная связь возникает как результат перекрывания валентных вакантных атомных орбиталей комплексобразователей с заполненными орбиталями донора-лиганда. Чем больше степень перекрывания орбиталей центрального атома и лигандов, тем прочнее связь между ними. При этом исходные атомные орбитали должны быть гибридизованы в новый набор эквивалентных орбиталей, которые обладают определенными пространственными свойствами (табл. 16.2). Так, набор четырех тетраэдрических орбиталей строится из одной *s*- и трех *p*-орбиталей. Пространственное расположение гибридизованных орбиталей определяет геометрию комплексного соединения. Используются *s*-, p_x -, p_y -, p_z -, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} -орбитали. Наиболее прочны *d*-орбитали.

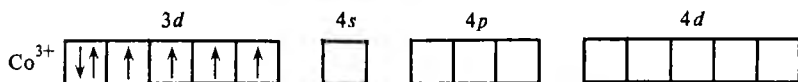
Строение и прочность комплексного соединения зависят от характера орбиталей, участвующих в гибридизации. Так, если в образовании связи участвуют две *d*-, одна *s*- и три *p*-орбитали (d^2sp^3 -гибридизация), то комплексное соединение имеет октаэдрическое строение, как у $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Если осуществляется sp^3 -гибридизация, то у комплексного иона тетраэдрическое строение, например $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, dsp^2 -гибридизация приводит к образованию структуры плоского квадрата, например $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Таблица 16.2

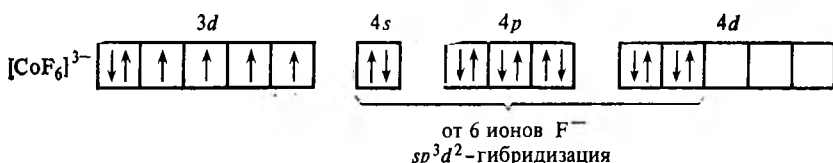
Гибридные орбитали и их направление в пространстве

Координационное число	Связывающие орбитали	Координация
1	<i>s</i>	
1	<i>p</i>	
2	<i>sp</i>	линейная
3	sp^2	тригональная
4	sp^3, sd^3	тетраэдрическая
4	dsp^2	квадратно-плоскостная
6	p^3	октаэдрическая

Как отмечалось выше, свойства комплекса зависят от интенсивности перекрывания орбиталей комплексообразователя и лигандов. Рассмотрим это на примере двух комплексов $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$, имеющих одинаковый центральный атом Co^{3+} . Образование $[\text{CoF}_6]^{3-}$ можно представить схемой: ион Co^{3+} , имеющий строение внешних энергетических уровней

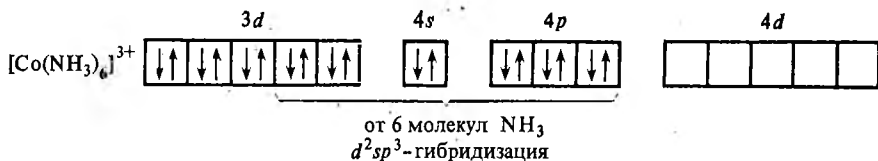


изменяет его в зависимости от силы поля лигандов. В $[\text{CoF}_6]^{3-}$



ион F^- сравнительно слабый лиганд, поэтому он поставляет электроны и заполняет вакантные орбитали $4s$, $4p$, $4d$ центрального иона Co^{3+} , тогда как $3d$ -орбитали, содержащие по одному электрону, сохраняются. Образуется 6 гибридных sp^3d^2 -орбиталей. Образующийся при этом комплекс называется высокоспиновым, или внешнеорбитальным, имеет магнитный момент, величина которого определяется числом неспаренных электронов; комплекс парамагнитен.

В случае $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ NH_3^- является сильным лигандом, поэтому образование связи происходит с предварительным спариванием $3d$ -электронов комплексообразователя Co^{3+} , освобождением двух $3d$ -орбиталей и затем $3d^24s4p^3$ -гибридизацией:

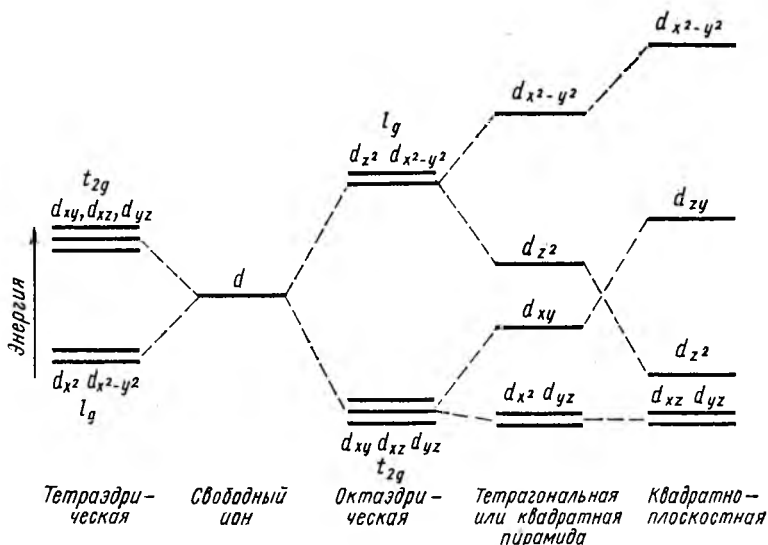


Образуется внутриорбитальный комплекс низкоспиновый, немагнитный, так как содержит только спаренные электронные спины. Метод валентных связей (МВС) является наглядным методом, однако он не может дать качественной характеристики оптических свойств и прочности комплексов. Наиболее эффективными в этом отношении являются ТКП и ММО.

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ (ТКП)

МВС не учитывает влияния поля, создаваемого лигандами, и предполагает наличие только ковалентной связи между комплексобразователем и лигандами. В отличие от МВС теория кристаллического поля предполагает, что связь между комплексобразователем и лигандами чисто ионная. ТКП рассматривает комплексное соединение как электростатическое образование, в котором вокруг иона металла располагаются ионы или нейтральные молекулы. Лиганды создают электростатическое поле, под действием которого изменяется электронная структура центрального атома. d -орбитали комплексобразователя, равноценные по энергии (вырожденные), под действием кристаллического поля лигандов приобретают различное значение энергии, т. е. идет расщепление d -уровня на два — с большей и меньшей энергией. Те орбитали, которые расположены по направлению к лигандам, приобретают более высокую энергию относительно орбиталей, направленных между лигандами.

Чем сильнее поле лигандов, тем больше расщепление уровней. По силе создаваемого поля лиганды располагаются в следующий ряд: $I^- < Br^- < F^- < H_2O < C_2O_4^{2-} < Py < H_3N < NO_2^- < CN^-$. Характер расщепления d -уровней зависит от симметрии комплекса (рис. 16.2). В случае октаэдрического расположения лигандов



16.2. Схема уровней энергии d -орбиталей центрального иона для комплексов различной конфигурации

вокруг центрального иона образуются три орбитали: d_{xy} ; d_{xz} ; d_{yz} , обозначаемые t_{2g} , с энергией ниже основного уровня до расщепления и две орбитали d_{x^2} ; $d_{x^2-y^2}$, обозначаемые e_g , с энергией, превышающей основной уровень. При тетраэдрическом

окружении, наоборот, образуются две d -орбитали (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2-e_g}$) с энергией ниже основного уровня и три d -орбитали (d_{xy} ; d_{xz} ; $d_{yz} - t_{2g}$) с энергией выше основного уровня. Разность в энергии между уровнями t_{2g} и e_g называется энергией расщепления и обозначается Δ . Значение Δ обычно определяют спектроскопическим путем и измеряют в см^{-1} .

Наблюдаемые значения расщепления зависят от природы лигандов, от природы металла-комплексобразователя, его степени окисления. Так, для комплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ выигрыш в энергии составляет $0,4\Delta_0$. Эта величина называется энергией стабилизации кристаллического поля (ЭСКП). В табл. 16.3 приведены

Т а б л и ц а 16.3
Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)
для d^{10} -систем

Система	Примеры	ЭСКП	
		октаэдрические конфигурации комплексов	
		слабое поле	сильное поле
d^0	Ca^{3+} ; Sc^{3+}	0	0
d^1	Ti^{3+} ; V^{4+}	4	4
d^2	Ti^{2+} ; V^{3+}	8	8
d^3	V^{2+} ; Cr^{3+}	12	12
d^4	Cr^{2+} ; Mn^{3+}	6	16 (1)*
d^5	Mn^{2+} ; Fe^{3+} ; Os^{3+}	0	20 (2)
d^6	Fe^{2+} ; Co^{3+}	4	24 (2)
d^7	Co^{2+} ; Ni^{3+} ; Rh^{2+}	8	18 (1)
d^8	Ni^{2+} ; Pd^{2+} ; Pt^{2+}	12	12
d^9	Au^{3+} ; Cu^{2+} ; Ag^{2+}	6	6
d^{10}	Cu^+ ; Zn^{2+} ; Cd^{2+} Ag^+ ; Ga^{3+}	0	0

* В скобках указано число электродов, которые должны спариться при переходе от слабого поля к сильному.

значения ЭСКП в октаэдрических комплексах, как низкоспиновых, так и высокоспиновых (слабое поле лигандов).

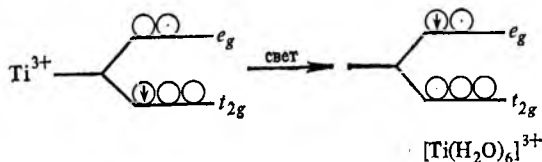
Теория кристаллического поля позволяет объяснить многие физико-химические свойства комплексов (спектры поглощения, магнитные свойства), их геометрическую конфигурацию. Так, наиболее ранним применением ТКП было объяснение магнитных свойств комплексных соединений. Последние определяются величиной Δ и энергией спаривания электронов. Вещества, содержащие атомы с неспаренными электронами, парамагнитны (притягиваются магнитом), а вещества, содержащие только электронные пары, диамагнитны (магнитом не притягиваются).

В ионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ поле лигандов относительно невелико, из двух возможных конфигураций (высокоспиновая и низкоспиновая) в соответствии с правилом Хунда образуется первая, т. е.

$(t_{2g})^4(e_g)^2$. Опыт показывает, что $[\text{CoF}_6]^{3-}$ парамагнитен, магнитный момент μ близок к 5, что соответствует присутствию четырех неспаренных электронов.

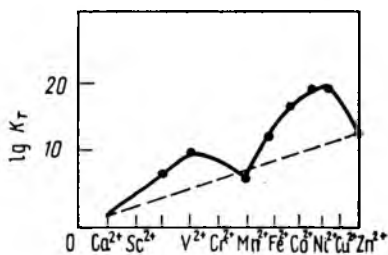
Диамагнитность комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ объясняется тем, что в нем поле лигандов велико по сравнению с фторидным комплексом и вопреки правилу Хунда образуется низкоспиновая конфигурация $(t_{2g})^6(e_g)^0$, не имеющая неспаренных спинов.

ТКП объясняет цвет комплексных соединений переходных металлов. Вследствие сравнительно небольшой разности энергии Δ между неэквивалентными t_{2g} - и e_g -орбиталями, возможен переход электрона с низкого на более высокий уровень энергии за счет поглощения выделяемого света, что приводит к окраске комплекса. Например, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет один неспаренный электрон на t_{2g} -орбитали, который под влиянием света переходит на e_g -орбиталь, что сопровождается появлением фиолетового окрашивания.



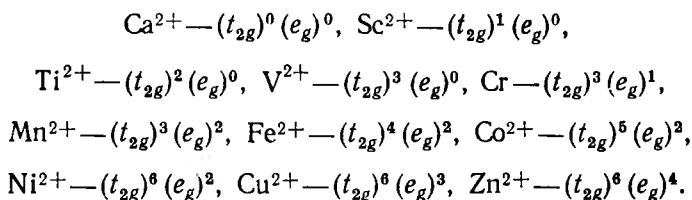
Металлические ионы, не испытывающие расщепления уровней в кристаллическом поле лигандов (K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Cu^+ , Zn^{2+}), образуют бесцветные аквакомплексы. Высокоспиновые комплексы Cr^{3+} , V^{2+} , орбитали которых испытывают наибольшее расщепление кристаллическим полем лигандов, имеют фиолетовую окраску.

Теория кристаллического поля позволяет объяснить и относительную стабильность комплексных соединений переходных металлов. Для объяснения воспользуемся такой характеристикой комплексных соединений, как константа устойчивости, представляющая собой обратную величину константы диссоциации комплексов типа $[\text{ML}_6]^{2+}$ (где M — двухвалентные ионы элементов периодической системы с порядковым номером от 20 (Ca) до 31 (Cu)) можно было ожидать монотонного увеличения константы стойкости (как показано пунктиром на рис. 16.3), так как ионы-комплексообразователи имеют одинаковые заряды 2^+ , а ионные радиусы монотонно уменьшаются при переходе от Ca^{2+} к Zn^{2+} . Экспериментально найденная кривая зависимости (см. рис. 16.3)



16.3. Зависимость логарифма полной константы устойчивости комплексов двухвалентных переходных металлов первого ряда с этилендиамином от атомного номера металла

констант стойкости от порядкового номера имеет два максимума, которые обусловлены различием энергии стабилизации кристаллическим полем лигандов у различных ионов. Электронная конфигурация интересующих нас ионов в октаэдрическом поле лигандов такова:



Учитывая, что энергия стабилизации кристаллическим полем выражается уравнением

$$\Delta H_L = \{0,4n(t_{2g}) - 0,6n(e_g)\} \Delta_0,$$

где nt_{2g} и ne_g — число электронов, занимающих t_{2g} - и e_g -орбитали соответственно, легко установить, что величина ΔH_L равна нулю для ионов Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и принимает максимальное значение для ионов V^{2+} , Ni^{2+} . Это полностью объясняет относительное значение констант устойчивости комплексов $[\text{ML}_6]^{2+}$, изображенных на рис. 16.3 кружками.

ТКП также может объяснить повышение энергии кристаллической решетки комплексных соединений, стереохимию и другие свойства комплексных соединений.

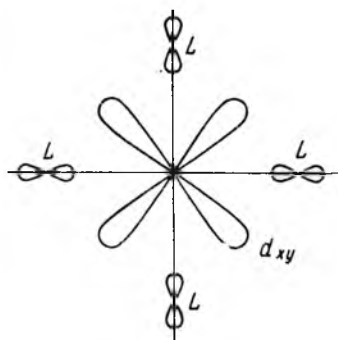
МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО)

Недостатком ТКП является полное игнорирование ковалентного вклада в образование координационных соединений. Поэтому наиболее эффективным подходом к описанию свойств комплексных соединений является учитывающий одновременно ионный и ковалентный вклад в образование связи метод молекулярных орбиталей (ММО). Согласно этой теории химическая связь в комплексных соединениях осуществляется электронами, находящимися не на АО, локализованных только около центрального атома и данной рассматриваемой группы, а комплексообразование происходит в результате образования новых молекулярных орбиталей (МО), каждая из которых простирается на все ядра системы. Форма и энергия этих новых МО, каждая из которых может содержать не более двух электронов в соответствии принципом Паули, зависит от характера взаимодействующих АО.

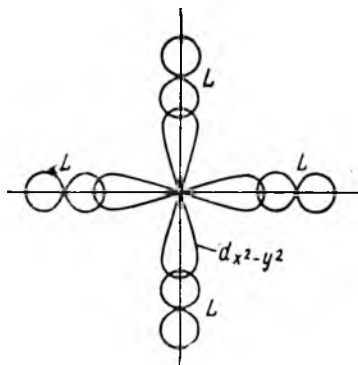
Электроны комплексообразователей, которые в кристаллическом поле лигандов распределены между t_{2g} - и e_g -орбиталями, могут участвовать в образовании σ - и π -связей. В октаэдрическом комплексе t_{2g} -орбитали (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}) не могут участвовать в образовании σ -связи (рис. 16.4), так как они расположе-

ны между орбиталями лигандов и не перекрываются. t_{2g} -орбитали могут образовывать только π -связь; e_g -орбитали (dx^2-y^2 и d_{z^2}) в том же октаэдрическом комплексе (рис. 16.5) направлены на орбитали лигандов и могут с ними перекрываться, образуя σ -связь.

Обычно в комплексах возникают одновременно σ - и π -связи, что обуславливает их высокую устойчивость. На рис. 16.6 показана схема образования σ - и π -связей между комплексообраз-

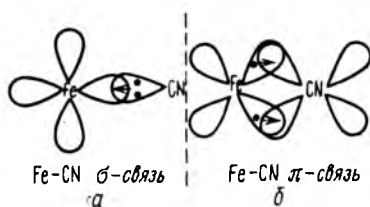


16.4. Схема относительного расположения t_{2g} -орбиталей комплексообразователя и орбиталей лигандов в октаэдрическом комплексе



16.5. Схема относительного расположения e_g -орбиталей комплексообразователя и орбиталей лигандов в октаэдрическом комплексе

16.6. Схема образования σ - и π -связей между комплексообразователем и лигандами иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

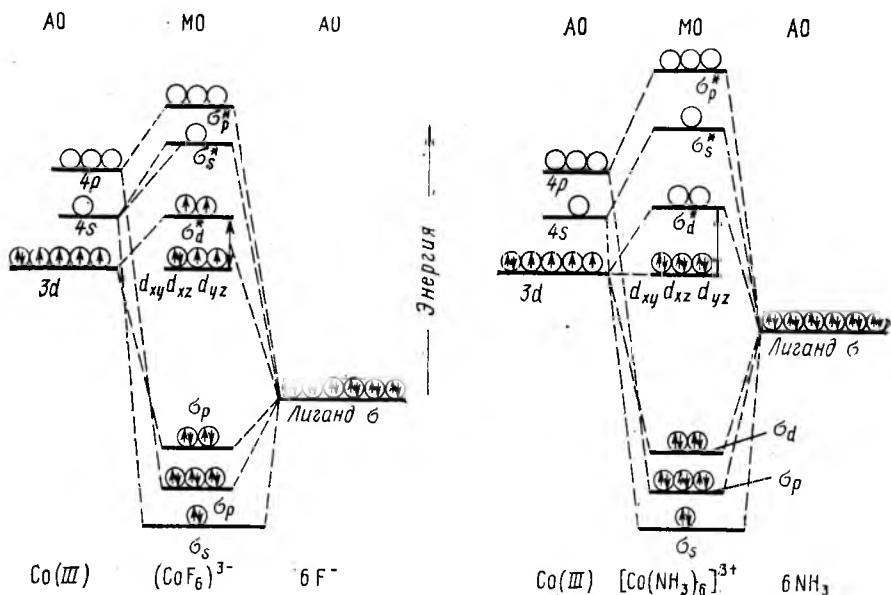


разователем и лигандами иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. У комплексообразователя Fe^{2+} (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$) в низкоспиновом октаэдрическом комплексе все t_{2g} -орбитали заняты электронами, тогда как e_g -орбитали свободны. Тогда образование σ -связи в ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ может происходить только за счет электронной пары лиганда, переносимой на свободную e_g -орбиталь иона Fe^{2+} ; образование же π -связи в комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ осуществляется за счет электронной пары, переносимой с заполненной t_{2g} -орбитали (например, d_{xy}) металлического иона к лигандам.

В молекулах карбониллов металлов, в которых связь $\text{Me}-\text{C}$ образуется за счет перекрывания заполненных t_{2g} -орбиталей ме-

таллического атома со свободными π -орбиталями молекул CO, в отличие от σ -связи донором является металлический атом, поставляющий свои d -электроны на свободные орбитали лиганда.

На рис. 16.7 представлены упрощенные схемы диаграмм МО для двух октаэдрических комплексов — внутреннего $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и внешнего $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (показан только один уровень энергии, который участвует в образовании σ -связи). Так как все шесть лигандов одинаковы, этот уровень энергии соответствует энергии орбитали каждого лиганда. Энергия орбиталей лиганда



16. 7. Диаграммы уровней энергии МО внешнего комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и внутреннего комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

вообще ниже, чем энергия орбиталей металла, поэтому связи имеют до некоторой степени ионный характер. Следовательно, связывающие МО более близки по энергии к орбиталям лиганда и переход электронов металла на эти МО приводит к переносу заряда от металла к лиганду.

Две d -орбитали ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) — e_g -орбитали, одна $4s$ и три $4p$ -орбитали ориентированы вдоль осей x , y , z , на которых расположены лиганды. Поэтому перекрывание орбиталей металла и лиганда приводит к образованию шести связывающих и шести разрыхляющих МО: σ_s (1); σ_p (3); σ_d (2); σ_d^* (2); σ_s^* (1); σ_p^* (3). Три d -орбитали (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) и не направлены к орбиталям лиганда и, следовательно, не участвуют в образовании σ -связи. Их энергия не изменяется, и они называются несвязывающими орбиталями.

Из 18 валентных электронов Co (III) и лигандов 12 электронов находятся на шести связывающих МО комплекса; это отвечает шести связям металл — лиганд. Оставшиеся 6 электронов распределены среди несвязывающих и разрыхляющих орбиталей. В ионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ эти электроны распределены на несвязывающих и на разрыхляющих орбиталях, а в ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ — только на несвязывающих d_{xy} ; d_{xz} ; d_{yz} орбиталях. Различие в характере распределения электронов в этих комплексах зависит от величины Δ и в методе МО объясняется следующим образом: чем больше степень перекрывания исходных АО, тем больше энергетическое различие между связывающей и разрыхляющей орбиталями. Следовательно, чем сильнее перекрывание более высоко лежащих по энергии d -орбиталей ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) комплексообразователя с орбиталями лигандов, тем уровень разрыхляющих $\sigma^*_{x^2-y^2}$ и $\sigma^*_{z^2}$ -орбиталей выше, тем больше Δ и тем прочнее комплекс.

Таким образом, метод молекулярных орбиталей находится в полном согласии с МВС и ТКП. Все три теории могут качественно объяснить многие особенности комплексов металлов, все они используются в настоящее время.

§ 7. УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные ионы, хотя в незначительной степени, способны диссоциировать. Об этом, например, свидетельствует выпадение осадка AgI при добавлении йодида калия к раствору, содержащему ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Естественно, ионы серебра образуются в результате диссоциации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Этот процесс происходит в незначительной степени, обратим и подчиняется закону действия масс. С количественной стороны он характеризуется константой равновесия. Рассмотрим как пример комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Для равновесия $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 4,6 \cdot 10^{-14}.$$

В связи с тем что величина константы диссоциации характеризует устойчивость комплексных ионов в растворе, она названа константой нестойкости комплексов $K_{\text{нест}}$. Чем меньше устойчивость комплексов, тем больше его $K_{\text{нест}}$.

Диссоциация комплексных ионов всегда протекает по стадиям аналогично диссоциации многоосновных кислот и их солей. Поэтому приведенные в табл. 16.4 данные оценивают только суммарную устойчивость внутренней сферы комплексов.

В растворе комплексного соединения с высокой константой нестойкости легко обнаруживаются все составные части молекулы. Константы нестойкости объективно характеризуют проч-

ность комплексных ионов в растворе. При оценке устойчивости комплексов часто для удобства пользуются не константами нестойкости, а показателями констант нестойкости, равными отрицательному десятичному логарифму константы нестойкости, $pK = -\lg K_{\text{нест}}$:

$$K_{\text{нест}} \text{ иона } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1,0 \cdot 10^{-44}, \text{ а } pK = 44.$$

Чем устойчивее комплекс в растворе, тем выше значение его pK .

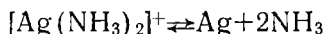
Т а б л и ц а 16.4

Константы нестойкости комплексных ионов

Диссоциация комплексного иона	Константа нестойкости при комнатной температуре
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$2,0 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$8,0 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$
$[\text{PtCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{SiF}_6]^{2-} \rightleftharpoons \text{SiF}_4 + 2\text{F}^-$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Zn}(\text{SiH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$6,3 \cdot 10^{-18}$
$[\text{NH}_4]^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	$6,0 \cdot 10^{-10}$

При оценке устойчивости комплексов в растворах также используют константы устойчивости, являющиеся обратными величинами констант нестойкости. В этом случае в равновесии взаимоперехода аквакомплексов в комплексы с другими лигандами и обратно как прямая рассматривается реакция вытеснения молекул воды из внутренней сферы другими лигандами, т. е. реакция образования различных комплексов из ионов-комплексообразователей и лигандов.

Так, для равновесия



константа равновесия, описывающая диссоциацию аминоккомплекса, т. е.

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+},$$

а константа равновесия, описывающая образование комплексного аммиаката, т. е.

$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}.$$

Высокая величина константы устойчивости указывает на то, что концентрация комплекса при равновесии значительно выше концентраций свободных составных его частей, т. е. чем выше константа устойчивости, тем устойчивее в растворе комплексный ион.

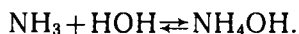
При рассмотрении равновесий между комплексными ионами и входящими в их состав катионами и лигандами следует помнить о том, что реакция со значительно смещенным равновесием в сторону продуктов реакции не всегда характеризуется большой скоростью. Скорость химической реакции зависит от ее механизма.

Комплексы, в которых лиганды быстро замещаются на другие, называются лабильными, в этих комплексах замещение лигандов с достижением равновесия протекает во время смешения растворов (менее чем за 1 мин при 25°C и концентрации исходных веществ 0,1 М). Комплексы, у которых замещение лигандов проходит медленно, называются инертными.

Таким образом, величины констант нестойкости и устойчивости характеризуют термодинамическую устойчивость комплексов.

§ 8. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Положения протолитической теории приложимы к кислотно-основным равновесиям в растворах комплексных соединений. Под влиянием координации могут существенно изменяться свойства центральных атомов и лигандов. Это отчетливо проявляется при координации водородсодержащих веществ, например воды, аммиака, метиламина $\text{NH}_2\text{—CH}_3$, этиламина $\text{NH}_2\text{—C}_2\text{H}_5$. В водном растворе аммиак образует основание — гидроксид аммония



В случае же координации аммиака ионами металла в небольшой степени происходит диссоциация его молекулы по кислотному типу — с отщеплением протона, при этом аммиакат переходит в амидокомплекс: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2]^{3+} + \text{H}^+$, или, учитывая гидратацию протонов с образованием ионов гидроксония,



В этой реакции аминоккомплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ и ион гидроксония H_3O^+ проявляют свойства кислоты, а вода и амидокомплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2]^{3+}$ — основания. Отщепление протона от координированного аммиака с образованием амидокомплекса называют амидореакцией.

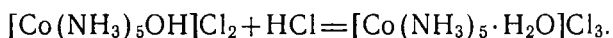
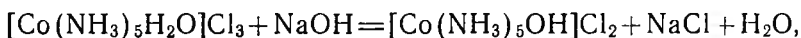
Вода — слабый амфотерный электролит. При диссоциации ее образуются одинаковые концентрации гидратированных прото-

нов и гидроксид-ионов. При координации молекул воды ионами металла диссоциация воды усиливается. При этом протоны выталкиваются из внутренней сферы аквакомплексов и образуются гидроксокомплексы (лиганды — группы OH^-), а раствор приобретает кислотные свойства. Например, в растворах солей хрома и алюминия протекают реакции



По таким схемам происходит гидролиз солей хрома, алюминия и других металлов, дающих слабые основания. Кислая реакция водных растворов солей может быть, таким образом, объяснена отщеплением протона от гидратированного иона металла.

Сдвиг кислотно-основного равновесия в растворах аммино- и аквакомплексов определяется величиной рН среды. При высоких значениях рН растворов (в присутствии щелочи) равновесие амидо- и гидроксореакций сдвигается в сторону отщепления протонов от координированных молекул воды и аммиака. При низких значениях рН растворов (в присутствии кислоты) равновесие смещается в сторону образования аква- и амминокомплексов:



Интенсивность кислотных и основных свойств комплексных соединений зависит от размера, заряда и поляризационных свойств центрального иона, от величины заряда комплексного иона, степени диссоциации молекул RH в свободном состоянии, от устойчивости комплекса в растворе, от строения комплекса и характера взаимного влияния координированных групп.

Остановимся на влиянии каждого из этих факторов. Чем выше заряд центрального иона, тем сильнее отталкивается протон, т. е. тем ярче выражены кислотные свойства комплекса, а основные слабее. Поэтому ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ способен проявлять более сильные кислотные свойства, чем ион $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, содержащий ион Co^{3+} , почти нейтрален, а ион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$, содержащий ион Pt^{4+} , проявляет сильные кислотные свойства. Чем выше заряд комплексного катиона, тем сильнее отталкивается протон. Поэтому ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ проявляет более сильные кислотные свойства, чем ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^-$, а ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ — более сильные кислотные свойства, чем ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]^{2+}$.

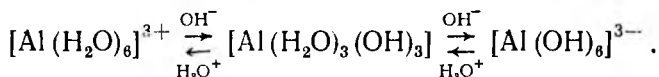
Основные свойства комплексного катиона при увеличении его заряда, наоборот, ослабевают, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ проявляет более

слабые основные свойства, чем комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$.

С увеличением поляризационных свойств центрального иона усиливаются кислотные свойства комплекса.

Кислотно-основные свойства комплексов зависят также от устойчивости их в растворе. Чем менее устойчив комплекс в растворе, тем слабее выражены его кислотные свойства.

Изучение кислотных и основных свойств аквакомплексов дало возможность подойти к современному объяснению амфотерности гидроксидов. Согласно протолитической теории амфотерные соединения способны быть как донорами, так и акцепторами протона. Механизм процесса растворения амфотерных гидроксидов в кислотах и щелочах на примере соединений алюминия можно выразить следующей схемой:



§ 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Характерная черта окислительно-восстановительных реакций, в которых принимают участие комплексные соединения, — сравнительно небольшая скорость реакций. Скорости их соизмеримы со скоростями реакций, в которых участвуют органические вещества.

Окислительно-восстановительные потенциалы комплексных веществ определяются электрохимическими методами и выражаются формулой Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где E — измеренный потенциал, E^0 — стандартный потенциал, R — газовая константа, T — абсолютная температура, F — число Фарадея, n — число электронов, отдаваемых или принимаемых одним ионом при его окислении или восстановлении, $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ — молярные концентрации окисленной и восстановленной форм комплекса.

Ионы металлов находятся в водных растворах в виде аквакомплексов. Особенно прочны аквакомплексы типичных комплексообразователей (кобальта, хрома, меди и др.). Окислительно-восстановительные потенциалы простых ионов по существу неизвестны, и имеющиеся данные относятся к аквакомплексам, в которых лигандом является вода. На величину окислительно-восстановительного потенциала образующего иона большое влияние оказывает химическая природа лигандов. Например, по-

тенциал аквокомплексов хлоридов железа (III) и (II) $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ равен 750 мВ. В то же время потенциал цианидных комплексов $[(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-} + \bar{e} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]$ равен 420 мВ.

Комплексообразование, как правило, стабилизирует малохарактерные степени окисления. Окислительно-восстановительные потенциалы аквокомплексов Co^{3+} , Mn^{4+} , Ce^{4+} , Cr^{2+} имеют большое абсолютное значение, т. е. эти комплексы являются сильными окислителями или восстановителями. Ион Cr^{2+} постепенно взаимодействует даже с координированными молекулами воды, меняя свою степень окисления до трех и восстанавливая водород, который выделяется из раствора. При образовании других комплексных соединений наблюдается также стабилизация этих стойких степеней окисления.

§ 10. СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ В СВЯЗИ С ИХ ПОЛОЖЕНИЕМ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Способность элементов к комплексообразованию зависит от прочности связи, возникающей между атомом-комплексообразователем и лигандами, что связано со строением взаимодействующих атомов, а в конечном итоге с их положением в периодической системе. Подобные расчеты пока проведены только в некоторых случаях.

Реакцию образования аммиаката меди можно записать и в таком виде: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. При этом подразумевается, что комплексный ион образуется из отдельных негидратированных ионов меди, находящихся в газообразном состоянии, и газообразного аммиака. В этом случае изобарно-изотермический потенциал образования комплексного иона равен сумме стандартных изобарно-изотермических потенциалов ионов меди и аммиака (с обратным знаком). Однако и при таком в принципе правильном подходе возникают трудности, связанные с тем, что не во всех случаях известны термодинамические свойства исходных веществ. Поэтому в настоящее время способность элементов к комплексообразованию определяют различными косвенными методами. Ниже дается качественное описание способности элементов к комплексообразованию по группам периодической системы.

I группа. Щелочные металлы благодаря строению их атомов дают ионные связи, и образование ковалентных связей с азотом, серой и т. д. для них нехарактерно.

Только при действии сухого аммиака на измельченные галогениды получают непрочные аммиакаты, которые в водных растворах разлагаются. Наиболее прочен из них аммиакат лития, который может существовать в концентрированных раство-

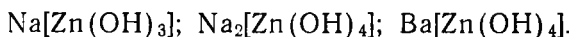
рах аммиака. Даже кристаллогидраты щелочных металлов нестойки, и в водном растворе количество молекул воды, ассоциированных с катионами щелочных металлов, может меняться в зависимости от разведения раствора, от температуры и от состава аниона. Поскольку радиус иона Li^+ наименьший, он более прочно связывает воду и его теплота гидратации равна 517 кДж/моль. Теплота гидратации иона Cs^+ равна 277 кДж/моль.

Металлы подгруппы меди — типичные комплексообразователи, и в этом отношении они примыкают к платиновым металлам. Сравнения устойчивости комплексных соединений в ряду $\text{Cu}—\text{Ag}$ несколько затруднительные в связи с разной устойчивостью простых соединений при одинаковой степени окисления.

II группа. По сравнению с щелочными металлами бериллий, магний и щелочноземельные металлы обладают более сильно выраженными свойствами к комплексообразованию. Особенно выделяется в этом отношении бериллий, что связано с наличием сильного электрического поля его иона. Магний по своей комплексообразующей способности приближается к бериллию.

Элементы подгруппы кальция обладают сравнительно небольшими комплексообразующими свойствами, и прочные соединения они дают только с комплексонами, например с этилендиаминтетрауксусной кислотой, что вообще характерно и для других двухвалентных ионов. Аммиакаты щелочноземельных металлов общей формулой $[\text{Me}(\text{NH}_3)_8]\text{X}_2$ получают действием аммиака на безводные галогениды. В водном растворе они подвергаются гидролизу.

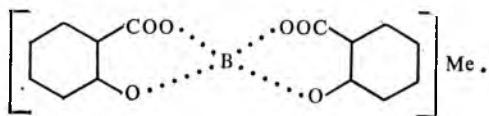
Побочная подгруппа — цинк, кадмий, ртуть, так же как и подгруппа меди, — редко отличается по своей комплексообразующей способности от главной подгруппы. В принципе комплексообразующая способность у этих элементов возрастает от цинка к ртути, но вследствие значительного различия в их химических свойствах цинк образует более прочные комплексные соединения. Гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами, и поэтому он дает устойчивые гидроксосоли, например



III группа. В этой группе бор по химическим свойствам сильно отличается от других элементов. Это объясняется малым радиусом атомов бора, и ион B^{3+} имеет сильное электрическое поле и обладает большой поляризующей способностью. В бинарных соединениях бор проявляет большое сродство к кислороду и меньшее к галогенам. Эти свойства бора в значительной степени проявляются и в его комплексных соединениях. Аквосоли и аммиакаты он практически не образует, так как молекулы воды и аммиака в сильном электрическом поле атомов бора подвергаются диссоциации с отщеплением протона.

Для бора характерно образование комплексных соединений с гидроксилсодержащими органическими соединениями; напри-

мер, с салициловой кислотой образуется борсалициловая кислота, дающая различные соли:



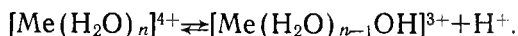
В данном соединении, как и в других комплексных соединениях, бор, как правило, имеет координационное число, равное 4.

Элементы подгруппы скандия и лантаноиды по своей комплексообразующей способности близки к алюминию. Следует отметить, что с увеличением размеров атомов комплексообразующая способность несколько падает. Эта тенденция проявляется и у лантаноидов.

IV группа. В периодической системе по мере перехода от I к IV группе различие в способности к комплексообразованию между главными и побочными подгруппами уменьшается. Если в I группе элементы главной подгруппы почти не обладают способностью к комплексообразованию в отличие от подгруппы меди, то в IV группе, несмотря на значительное различие в химических свойствах между главной и побочной подгруппами, различие в комплексных соединениях этих элементов сравнительно невелико и в большинстве случаев они дают однотипные соединения. К ним в первую очередь следует отнести многочисленные комплексные галогениды типа $Me_2[ЭлF_6]$. Наиболее прочны фториды. С увеличением атомной массы, т. е. в ряду $Me_2[TiF_6] - Me_2[ThF_6]$, устойчивость фторидных комплексов падает.

Кремний среди элементов IV группы по своим химическим свойствам относится к неметаллам, и комплексообразующие свойства у него понижены, но и для него показано существование таких соединений, как $(NH_4)_2[SiF_6]$ и $(NH_4)_3[SiF_7]$.

Для элементов этой группы характерно образование аквокомплексов, особенно для циркония, гафния и тория. Для этих комплексов характерна тенденция переходить в гидроксоли:



Этот гидролиз может привести к полному переходу смешанных аквогидроксокомплексов в гидроксо соединения.

Аминаты и аммиакаты для элементов IV группы нехарактерны, и они образуются в качестве продуктов присоединения к галогенидам этих элементов в неводных растворителях.

V группа. Образование комплексных соединений особенно характерно для элементов подгруппы ванадия, и наиболее типичны фторидные комплексы состава $Me[ЭлF_6]$, например $K[VF_6]$, $K[TaF_6]$.

Тенденция к образованию комплексных соединений у элементов главной подгруппы сильно снижена. Мышьяк дает прочные комплексы только с фтором, например $\text{Me}[\text{AsF}_6]$.

VI группа. В VI группе типичными комплекссообразователями являются элементы подгруппы хрома, и они в этом отношении сильно отличаются от элементов главной подгруппы. Особенно многочисленны производные ионов Cr^{3+} . Здесь следует отметить аммиакаты, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, и аминаты, в которых хром проявляет координационное число 6.

Для молибдена и вольфрама характерна степень окисления, равная шести, и они, как и хром, дают различные молибдаты. Образование полисоединений для них еще более характерно, чем для хрома. К числу таких соединений относятся $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ и т. д.

Для кислорода и подгруппы серы способность к комплексообразованию, так же как и для подгруппы фосфора, сильно ослаблена. Это типичные неметаллы, и только у теллура проявляются в какой-то степени металлические свойства, и он в растворах сильных кислот может давать катионы Te^{4+} , например TeI_4 .

VII группа. В этой группе элементов различие между главной и побочной подгруппами возрастает. Для подгруппы галогенов образование комплексных соединений нехарактерно.

Для элементов подгруппы марганца характерен большой набор степеней окисления — практически от единицы до семи. Ион Mn^{2+} дает соединения типа $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, двойные соли $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Аммиакаты и аминаты — нестойкие продукты и в водном растворе подвергаются гидролизу.

Рений в химическом отношении напоминает марганец, и его комплексные соединения похожи на аналогичные соединения марганца.

VIII группа. Элементы подгруппы триад — типичные комплексообразователи. Железо, особенно в степени окисления три, среди этих элементов стоит несколько особняком, так как для него в отличие от других элементов образование аммиакатов и аминатов нехарактерно.

Многочисленны аммиакаты и аминаты кобальта и никеля, дающие ионы $[\text{Эл}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Эл}(\text{Am})_6]^{2+}$.

Комплексные соединения платиновых металлов еще более многочисленны и разнообразны по составу и характеризуются большой устойчивостью. Сходство между элементами триад проявляется по вертикали. Наиболее полно изучены комплексные соединения платины.

Исходными веществами для получения различных соединений родия и иридия являются хорошо растворимые натриевые и калиевые соли состава $\text{Me}_3[\text{ЭлCl}_6]$.

Рутений и осмий — аналоги железа, но по химическим свойствам они от железа довольно сильно отличаются. У этих элементов в соединениях большой «набор» степеней окисления,

включая степень окисления +8, например RuO_4 и OsO_4 . Оба тетраоксида представляют легколетучие кристаллические вещества, растворимые в воде и в органических растворителях и обладающие окислительными свойствами. Известны нестойкие продукты присоединения аммиака, пиридина к этим соединениям, например $\text{OsO}_4 \cdot \text{NH}_3$.

Сходство с железом у рутения и осмия проявляется в комплексных цианидах, которые соответствуют формулам $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; получены соединения типа $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для рутения и осмия получены комплексы, отвечающие, как и у марганца, семивалентному состоянию.

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. ХИМИЯ *s*- и *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Введение. Для *s*- и *p*-элементов характерно:

1) сходство свойств по вертикали (в группах) в соответствии со сходством внешних электронных уровней;

2) закономерное изменение свойств от типичных металлов (I группа) до типичных неметаллических элементов (VII группа) по горизонтали (в периодах), обусловленное закономерным возрастанием зарядов ядер атомов элементов;

3) диагональное сходство химических элементов (Li и Mg; Be и Al; B и Si и т. п.);

4) существенное отличие химии элементов II периода от химии элементов III периода из-за участия в химических связях *d*-орбиталей;

5) вторичная периодичность;

6) электроположительный характер *s*-элементов (особенно элементов IA группы) и электроотрицательный характер *p*-элементов (особенно элементов VIIA группы и кислорода).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ АТОМОВ

s- и *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Атомные и ионные радиусы. В периодах с возрастанием порядкового номера значения атомных радиусов (табл. 17.1) элементов уменьшаются. Наибольшее снижение наблюдается при переходе к *s*-элементам IIA группы из-за способности валентной пары s^2 глубоко проникать к ядру и тем самым дополнительно экранировать заряд ядра.

В группах по мере увеличения числа орбиталей атомные радиусы растут. Переход нейтрального атома в катион сопровождается уменьшением радиуса, а переход нейтрального атома в анион — его возрастанием. Это легко понять, поскольку в положительно заряженном ионе (катионе) тот же, что и в нейтральном атоме, заряд ядра удерживает меньшее число электронов, а в отрицательно заряженном ионе (анионе), наоборот, тот же, что и в атоме, заряд ядра удерживает большее число электронов; кроме того, с увеличением числа электронов возрастает эффект их отталкивания. Оба фактора действуют в направлении увеличения радиуса аниона. Очевидно, что с возрастанием заряда ионный радиус катиона будет падать, а аниона — возрастать.

Таблица 17.1

Атомные и ионные радиусы (нм) некоторых *s*- и *p*-элементов

Li	Be	B	C	N	O	F
0,157 Li ⁺ 0,060	0,106 Be ²⁺ 0,031	0,088 B ³⁺ 0,020	0,077 C ⁴⁺ 0,015	0,070 N ³⁻ 0,171	0,066 O ²⁻ 0,140	0,074 F ⁻ 0,136
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,180 Na ⁺ 0,095	0,140 Mg ²⁺ 0,065	0,126 Al ³⁺ 0,050	0,117 Si ⁴⁺ 0,041	0,110 P ⁶⁺ 0,034	0,104 S ⁶⁺ 0,029 S ²⁻ 0,184	0,099 Cl ⁷⁺ 0,026 Cl ⁻ 0,181

Таблица 17.2

Энергия ионизации (эВ) и средство к электрону (эВ) *s*- и *p*-элементов I, II и III периодов

Элемент	H							He
Энергия ионизации	13,6							24,6
Средство к электрону	0,715							-0,19
Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Энергия ионизации	5,39	9,33	8,3	11,3	14,53	13,62	17,42	21,6
Средство к электрону	0,54	0,38	0,33	1,27	0,20	1,47	3,45	-0,57
Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Энергия ионизации	5,1	7,65	6,0	8,15	10,5	10,4	13,0	15,8
Средство к электрону	0,48	-0,22	0,53	1,36	0,80	2,08	3,60	-1,00

Энергия ионизации и сродство к электрону. В I периоде при переходе от H к He энергия ионизации увеличивается почти в 2 раза (табл. 17.2), что обусловлено возрастанием заряда ядра атома в 2 раза.

Резкое снижение энергии ионизации у Li связано с эффектом экранирования заряда ядра атома лития гелиевой электронной оболочкой (s^2). Аналогичные перепады в значениях энергии ионизации имеют место и при переходе от Ne к Na, от Ag к K и т. д., поскольку сильным экранирующим эффектом характеризуется завершенная электронная структура атома любого другого благородного газа (ns^2np^6).

Во II периоде при переходе от лития ($2s^1$) к неону ($2s^22p^6$) и в III периоде при переходе от натрия ($3s^1$) к аргону ($3s^23p^6$) имеет место возрастание энергии ионизации. Вместе с тем это возрастание неравномерное, а именно у бора ($2s^22p^1$), следующего за бериллием ($2s^2$), и кислорода ($2s^22p^4$), следующего за азотом ($2s^22p^3$), равно, как и у их аналогов (элементов III периода), энергии ионизации ниже ожидаемых. Наблюдаемый эффект связан с ослаблением эффекта экранирования заряда ядра атомов элементов, следующих непосредственно за атомами элементов с заполненной ns^2 и наполовину заполненной np^3 валентными орбиталями. В целом наименьшие значения энергии ионизации имеют атомы элементов I группы, наибольшие — атомы благородных газов.

Аналогичная периодическая зависимость прослеживается и при сопоставлении энергий ионизации элементов других периодов (в таблице не указаны).

В периоде, как и следовало ожидать, по мере возрастания порядкового номера элемента (заряда ядра атома этого элемента) сродство к электрону возрастает. В группе по мере экранирования заряда ядра (за счет увеличения числа электронных оболочек атома) сродство к электрону падает.

Минимальное сродство к электрону имеют атомы s -элементов IA группы, максимальное — атомы p -элементов VIIA группы. Атомы благородных элементов характеризуются отрицательным сродством к электрону. Пониженное сродство к электрону имеют также атомы легких элементов с заполненной s^2 и наполовину заполненной p^3 атомными орбиталями.

В целом p -элементы, как правило, имеют большие значения энергии ионизации и большое сродство к электрону (большая электроотрицательность), а s -элементы — малые значения энергий ионизации и малые значения сродства к электрону (малая электроотрицательность).

Степени окисления s - и p -элементов приведены в табл. 17.3. Для s -элементов степень окисления равна номеру группы, т. е. величина постоянная. Для p -элементов характерен набор степеней окисления (максимальная степень окисления равна номеру группы); в группе с возрастанием порядкового номера устойчивость соединений в максимальной степени окисления p -элемента

Степени окисления *s*- и *p*-элементов

Группа	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Степени окисления	1	2	3 (кроме In, Tl)	2 4	1 2 3 4 5 -3	2 4 6 -2	1 3 5 7 -1	2 3 4 6 8

падает. Для таллия, например, наиболее характерной степенью окисления является +1, а для висмута +3. Этот факт связан с повышением устойчивости ns^2 валентной орбитали по мере увеличения числа внутренних свободных орбиталей; химические связи осуществляются в основном валентными *p*-электронами.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Свойства металлов *s*- и *p*-элементов. Как известно, металлическая связь является многоцентровой, многоэлектронной и нелокализованной связью. Металлы отличаются тем, что у них по-разному заполнены электронами валентные энергетические зоны и зоны проводимости. *s*-Металлы хорошие проводники электрического тока. Электропроводность *p*-металлов, как правило, много ниже. Так, натрий проводит ток примерно в 20 раз, олово в 6,7 раза, а сурьма только в 2,5 раза лучше ртути, электропроводность которой равна $1,06 \cdot 10^{-10}$ мк·Ом·м² (273 К).

Эти и другие отличия (табл. 17.4) обусловлены наложением в *p*-металлах ковалентной связи на металлическую. Самую низкую электропроводность среди *p*-металлов имеет висмут.

Поверхность *p*-металлов имеет желтоватый или сероватый оттенок. Они, как правило, непластичны, характеризуются малыми атомными объемами; их плотность выше плотности металлов *s*-элементов. Металлы *s*-элементов являются очень сильными восстановителями. Эта функция для многих *p*-металлов практически нехарактерна.

В водной среде *s*-металлы находятся в виде гидратированных катионов. Энтальпия гидратации некоторых катионов приведена в табл. 17.5. Для металлов *p*-элементов (кроме элементов IIIA группы, а также олова и свинца в низших степенях окисления) существование в виде катионов нехарактерно. В характеристической степени окисления (соответствующей номеру группы) они

Физические свойства металлов s- и p-элементов

	Li	Be			
Плотность, г/см ³	0,5	1,8			
Твердость по шкале Мооса	0,6	4			
T _{пл} , К	453	1558			
T _{кип} , К	1613	2743			
Электропроводность (293 К) (здесь и далее относительно ртути)	11,2	15,1			
	Na	Mg	Al		
Плотность, г/см ³	1,0	1,7	2,7		
Твердость по шкале Мооса	0,4	2,5	2,6		
T _{пл} , К	371	924	933		
T _{кип} , К	1160	1380	2773		
Электропроводность (293 К)	20,8	21,4	35,9		
	K	Ca	Ga	Ge	
Плотность, г/см ³	0,86	1,6	1,2—1,5	6,3	
Твердость по шкале Мооса	0,5	—	—	—	
T _{пл} , К	336,6	1115	302,7	1210	
T _{кип} , К	1034	1768	2478	3123	
Электропроводность (293 К)	13,6	20,8	2,0 (273К)	1,6·10 ⁻⁶	
	Rb	Sr	In	Sn	Sb
Плотность, г/см ³	0,8	2,6	7,3	7,3	6,6
Твердость по шкале Мооса	—	—	1,1	2,0	3,0
T _{пл} , К	312,3	1041	429,4	505	904
T _{кип} , К	963,0	1663	2297	2893	1908
Электропроводность (293 К)	8,0	4,15	10,5	8,3	2,5
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi
Плотность, г/см ³	1,9	3,5	11,8	11,3	9,8
Твердость по шкале Мооса	0,2	2,5	1,5	1,5	2,5
T _{пл} , К	301	977	577	600,4	544
T _{кип} , К	943	1813	1748	2018	1825
Электропроводность (293 К)	4,8	1,7	5,3	4,6	0,8

Таблица 17.5

Энтальпии гидратации катионов I и II групп

Катион	$-\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль	Катион	$-\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль
Li ⁺	506	Mg ²⁺	1959
Na ⁺	410	Ca ²⁺	1768
K ⁺	334	Sr ²⁺	1413
Rb ⁺	309	Ba ²⁺	1304
Cs ⁺	263		

существуют только в виде анионных комплексов: SnO₃²⁻, BiO₃⁻, GeO₃²⁻, SbO₄³⁻ и т. п.

СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ-МЕТАЛЛОИДОВ

В свободном состоянии большинство металлоидов существует в форме молекул. В одних случаях эти молекулы одноатомны (благородные газы) или двухатомны (N₂, P₂, Cl₂), в других — достигают гигантских размеров (в случае, например, бора и алмаза). Температуры плавления металлоидов охватывают широкий диапазон значений. Самая высокая температура плавления у углерода (~4000 К), самая низкая — у гелия (1 К).

При комнатной температуре большинство металлоидов устойчиво (кроме белого фосфора). При нагревании все металлоиды соединяются с s-элементами и друг с другом. В зависимости от различий в значениях электроотрицательностей (табл. 17.6) при

Таблица 17.6

Электроотрицательности (ЭО) некоторых элементов I, II и III периодов (по Полингу)

H	B	C	N	O	F
2,1	2,01	2,5	3,07	3,50	4,10
Na	Al	Si	P	S	Cl
1,01	1,47	1,74	2,06	2,44	2,83

их взаимодействии образуются соединения с различным типом связи. Так, галогены с s-элементами образуют ионные соединения, а с p-элементами II периода — ковалентные; соединения серы с s-элементами — преимущественно ковалентно-полярные.

p-Элементы II периода, а также кремний, в меньшей мере сера и фосфор способны образовывать соединения цепочечного строения, в которых они могут замещать друг друга (см. ниже химию элементов).

ВАЖНЕЙШИЕ СОЕДИНЕНИЯ *s*- и *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Соединения *s*- и *p*-элементов с водородом. Свойства водородных соединений *s*- и *p*-элементов весьма разнообразны. Соединения водорода с *s*-элементами преимущественно с ионным типом связи (существование иона H^- подтверждено электролизом этих соединений). В соответствии с названием иона H^- (гидрид-ион) водородные соединения *s*-элементов называют гидридами. Гидриды *s*-элементов (кроме BeH_2) — твердые, солеобразные вещества, разлагающиеся вблизи температуры плавления. В соединениях *p*-элементов атом водорода поляризован либо слабоотрицательно, либо слабоположительно; об изменении эффективного заряда водорода можно судить по данным табл. 17.7.

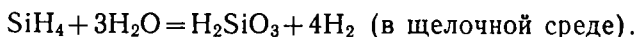
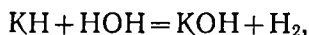
Таблица 17.7

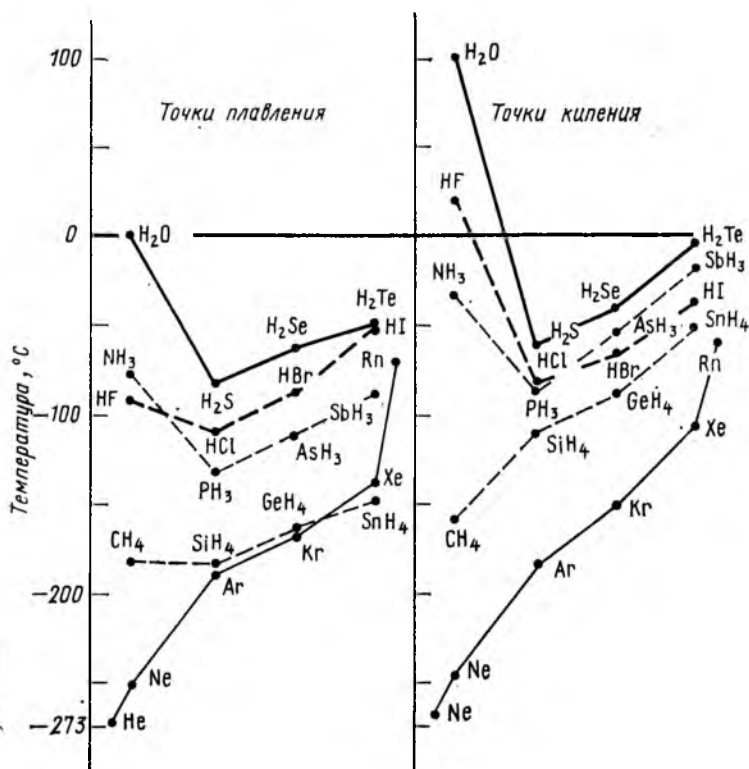
Эффективный заряд на атоме водорода в соединениях с *s*- и *p*-элементами

LiH	KH	CsH	B_2H_6	InH ₃	CH ₄	NH ₃
-0,5	-0,58	-0,59	0,05	-0,05	0,01	0,03
				HF	HCl	HI
				+0,25	+0,16	+0,04

С повышением порядкового номера элемента в периоде знак эффективного заряда изменяется на обратный от отрицательного у иона (H^-) в гидридах *s*-элементов IA и IIA группы до небольшого положительного эффективного заряда на атоме водорода в соединениях *p*-элементов VIIA группы. Максимальный эффективный положительный заряд на атоме водорода в молекуле HF обусловлен значительными различиями электроотрицательности H и F.

Водородные соединения *p*-элементов, как правило, газообразны и растворимы в воде. На рис. 17.1 приведены $T_{пл}$ и $T_{исп}$ водородных соединений *p*-элементов. Выпадение из закономерного хода значений этих величин для воды и плавиковой (фтороводородной) кислоты обусловлено ассоциацией их молекул за счет водородных связей. Все водородные соединения *s*- и *p*-элементов (кроме *p*-элементов VI и VIIA групп) подвергаются необратимому гидролизу:





17.1. $T_{пл}$ и $T_{кип}$ водородных соединений p -элементов IV—VIII групп

Об изменении кислотной функции водородных соединений в периоде и группе можно судить по данным табл. 17.8.

Таблица 17.8

pK водородных соединений некоторых p -элементов (растворитель — вода)

NH_3	H_2O	H_2S	HF	H_2Se	HCl^*	HBr^*	HI^*
	16	7	3	4	-7	-9	-11

* Значение pK получено расчетом.

С возрастанием порядкового номера p -элемента в периоде кислотная функция его соединения с водородом возрастает за счет роста полярности связи $H-X$. Вместе с тем для элементов конца II периода этот рост ниже ожидаемого, что вызвано повышенной способностью NH образовывать водородные связи (особенно в

случае HF). Рост кислотной функции водородных соединений в VIIA группе выше ожидаемого; HF — кислота средней силы, а все остальные водородные кислоты — сильные электролиты.

Отклонение от закономерного роста кислотной функции (за счет увеличения длин связи H—X и уменьшения ее прочности) в VIIA группе связано, с одной стороны, с повышенной способностью молекулы HF образовывать водородные связи, с другой — нивелирующим действием воды (как ионизирующего растворителя), перекрывающим различия в свойствах остальных членов группы — кислот HCl, HBr и HI.

Кислородные соединения s- и p-элементов. Кислородные соединения многочисленны и разнообразны. Наиболее важным классом кислородных соединений являются оксиды. Оксиды различают по типу связи (ионные, ковалентные), по составу (бинарные и смешанные, стехиометрические и нестехиометрические — фазы переменного состава) и по химической активности (солеобразные и безразличные).

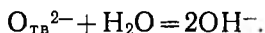
По характеру взаимодействия с растворителем (водой, кислотой, основанием) солеобразные оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные. Свойства оксидов элементов рассматриваются в соответствующих группах. Некоторые характерные представители оксидов и их свойства приведены в табл. 17.9.

Таблица 17.9

Некоторые оксиды и их кислотно-основные свойства

Соединение	Физическое состояние	Свойства
Кристаллические оксиды		
CaO	белое твердое вещество	основной
BeO	белое твердое вещество	амфотерный
FeO _{0,95}	черное твердое вещество	основной
Th _{0,7} Y _{0,3} O _{1,85}	белое кристаллическое вещество	основной
Молекулярные оксиды		
CO	бесцветный газ	безразличный (инертный), не обладает ни кислотными, ни основными свойствами
SO ₂	бесцветный газ	кислотный
Cl ₂ O ₇	бесцветное масло	кислотный

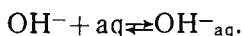
Оксид-ион O²⁻ существует только в кристаллах ионных соединений. В воде он гидролизуеться с образованием гидроксид-иона OH⁻:



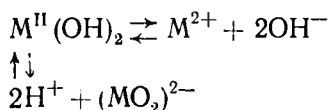
С водой не взаимодействуют лишь те ионные оксиды, которые не-

растворимы в ней (они легко растворяются в кислотах). Образование иона O^{2-} при взаимодействии кислорода с металлами требует большой затраты энергии на процесс атомизации ($1/2O_{2r} = 2O_r$; $\Delta H = 248$ кДж/моль)¹ и процесс ионизации ($O_{газ} + 2e = O^{2-}_{газ}$; $\Delta H = 656,5$ кДж/моль). Кроме того, следует учитывать энергию испарения и ионизации металла.

Гидроксид-ион OH^- существует только в гидроксидах твердых веществ с ионным типом связи металл—кислород. В воде он гидратируется:



Растворимые в воде гидроксиды *s*-элементов (кроме BeO) — сильные основания. Если связь $M—O$ полярная, как в случае BeO , ионизация протекает как по основному, так и по кислотному типу (без учета гидратации):

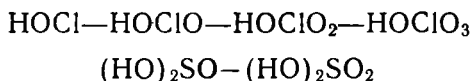


Для металлов *p*-элементов характерны амфотерные оксиды. Металлоиды образуют кислотные оксиды. Некоторые их производные — кислородсодержащие анионы (SiO_3^{2-} , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , GeO_3^{2-}) образуют полиоксоанионы. Наибольшее разнообразие таких анионов (благодаря прочным $-Si-O-Si-$ связям) у кремниевой кислоты ($Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_9^{6-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$, $Si_6O_{16}^{12-}$ и др.).

Кислоты H_3PO_4 , H_2SiO_3 и некоторые другие способны давать гетерополиоксоанионы, например $[P(Mo_3O_{10})_4]^{3-}$, $[Si(Mo_3O_{10})_4]^{4-}$.

В периодах кислотно-основная функция оксидов (гидроксидов) закономерно изменяется: от сильных оснований для типичных металлов до сильных кислот для типичных неметаллов.

В группах в соответствии с возрастанием металлического характера элемента (уменьшением металлоидного) основная функция гидроксида монотонно возрастает (H_3BO_3 — кислота, $Tl(OH)_3$ — амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств или H_2SO_4 — сильная кислота, H_2TeO_4 — слабая). Если один и тот же элемент образует несколько различных по составу оснований, то более сильным является основание, в котором степень окисления элемента более низкая: $Pb(OH)_2$ основание более сильное по сравнению с гидроксидом $Pb(OH)_4$. Если же элемент образует несколько различных по составу кислородсодержащих кислот, более сильной является кислота, оксоанион которой содержит большее число атомов кислорода. Так, например, в рядах кислот



¹ Здесь и далее приведена ΔH образования при стандартных условиях: 298 К и 1 атм.

более сильными являются серная H_2SO_4 и HClO_4 кислоты. Это обстоятельство связано с уменьшением эффективного положительного заряда на координирующем кислород атоме p -элемента за счет вклада дополнительных связей (с участием p -электронов кислорода и d -орбиталей элемента). В табл. 17.10 приведены кон-

Таблица 17.10
Константы ионизации некоторых кислородсодержащих кислот и оснований

Название	Формула	Константа ионизации
Азотистая	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-1}$
Борная	H_3BO_3	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-10}$
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$
Йодноватая	HIO_3	$1,6 \cdot 10^{-1}$
Йодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Кремниевая (метакрем.)	H_2SiO_3	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-12}$
Ортокремниевая	H_4SiO_4	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Серная	H_2SO_4	$K_2 = 1,6 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	H_2SO_3	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
Сурьмяная	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Тиосерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$K_2 = 1,9 \cdot 10^{-2}$
Угольная	H_2CO_3	$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Фосфористая	H_3PO_3	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная	H_3PO_4	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$
Гидроксид аммония	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид бария	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-1}$
Гидроксид кальция	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K_2 = 4,0 \cdot 10^{-2}$
Гидроксид свинца (II)	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 = 9,55 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$

станты ионизации наиболее важных гидроксидов s - и p -элементов.

Среди других классов кислородных соединений представляют интерес пероксосоединения (с цепочкой двух атомов кислорода $-\text{O}-\text{O}-$). Практически важными соединениями такого типа являются: пероксид водорода H_2O_2 , пергидраты, например $\text{NaBO}_2 \times$

$\times \text{H}_2\text{O}_2$, пероксомоносерная $(\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{S} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{matrix} = \text{O})$, пероксо-

дисерная $(\text{O}=\text{O} \begin{matrix} \text{OH} \\ // \\ \text{O} \end{matrix} \text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{matrix} = \text{O})$ кислоты и некоторые

другие.

Галогениды *s*- и *p*-элементов. Галогенидами называют бинарные соединения галогенов с более электроположительными элементами. Галогениды *s*- и *p*-элементов существенно различаются по свойствам. Галогениды металлов IA и IIA групп (кроме галогенидов бериллия) — типичные ионные соединения. За исключением CaF_2 , они хорошо растворимы в воде, обладают кристаллическими решетками с высокими значениями координационных чисел (6 или 8), плавятся и кипят при высокой температуре, в растворе и расплаве проводят электрический ток.

Галогениды металлов *p*-элементов — полярные кристаллические соединения. Они обладают не очень высокими температурами плавления и кипения (см. ниже); при растворении в воде подвергаются сильному гидролизу.

Галогениды неметаллов (C, N, O, S, P, As) — типичные ковалентные соединения. Это газообразные или жидкие, легко летучие при комнатной температуре соединения. В воде они либо нерастворимы, либо полностью ею разлагаются.

Таблица 17.11

Некоторые свойства хлоридов элементов I—IV групп

Свойство	LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄
$T_{\text{пл.}}$, К	879	677	166	251
$T_{\text{кип.}}$, К	1610	(733)	286	350
Эквивалентная электропроводность, $\lambda_{\text{ЭКВ}}$	—	166	0	0
Свойство	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄
$T_{\text{пл.}}$, К	1077	991	466 (под давл.)	204
$T_{\text{кип.}}$, К	1716	1273	—	330
Эквивалентная электропроводность, $\lambda_{\text{ЭКВ}}$	—	134	10^{-7}	—
Свойство	KCl	CaCl ₂	GaCl ₃	GeCl ₄
$T_{\text{пл.}}$, К	941	1017	348	223
$T_{\text{кип.}}$, К	1688	(1377)	478	356
Эквивалентная электропроводность, $\lambda_{\text{ЭКВ}}$	—	104	10^{-7}	—

Изменение свойств галогенидов в периодах и группах иллюстрируется в табл. 17.11 на примере хлоридов. С возрастанием порядкового номера элементов в периоде, т. е. по мере ослабления металлического характера элемента, изменяются характер их связей, агрегатные состояния, структура кристаллов и соответ-

ственно этому изменяются физические свойства соединений. В группах по мере возрастания порядкового номера элемента растут $T_{пл}$, $T_{кип}$, электропроводность. Наблюдаемые отклонения от этой закономерности при переходе, в частности, от NaCl к KCl (I группа) и от AlCl₃ к GaCl₃ (III группа) связаны с явлением вторичной периодичности.

Свойства галогенидов одного и того же элемента существенно зависят от природы галогена. Так, $\Delta H_{обр}$ (кДж/моль) значительно падает в ряду соединений:

LiF	LiBr	LiI
-146	-84	-65

Этот факт объясняется уменьшением степени ионности связи при переходе от F⁻ к I⁻.

§ 2. VIIIА ГРУППА. ГЕЛИЙ. НЕОН. АРГОН. КРИПТОН. КСЕНОН

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Электронная конфигурация	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶	4s ² 4p ⁶	5s ² 5p ⁶
Ковалентный радиус, нм	0,093	0,093	0,098	0,112	0,131
Энергия ионизации, эВ	24,59	21,56	15,76	14,00	12,13
Сродство к электрону, эВ	-0,22	-0,22	-0,37	-0,47	-0,45
$T_{пл}$, К	1,0	24,4	83,7	115,6	161,1
$T_{кип}$, К	4,2	27,0	87,1	119,8	164,9
Плотность, г/л	0,1785	0,9003	1,784	3,708	5,85

Общие сведения. He, Ne, Ar, Kr, Xe в состоянии простых веществ одноатомные газы. Из-за химической инертности они получили название инертных, или благородных, газов. Физические свойства благородных газов изменяются от гелия до ксенона в зависимости от размеров и масс их атомов. В соответствии с возрастанием деформируемости электронной оболочки в ряду He—Xe растут сжимаемость и склонность к сжижению этих газов, в целом растет и их химическая активность. Первыми из соединений были получены клатраты: Ar·6H₂O, Xe·6H₂O, Kr·6H₂O. В клатратах отсутствуют обычные химические связи. Эти соединения образуются в результате заполнения одноатомными молекулами инертных газов полостей в структуре соединения воды, льда.

В настоящее время практически для всех инертных газов доказана возможность образования короткоживущих двухатомных молекул Э₂, известны соединения типа Э₂⁺ как из однородных (He₂⁺, Ar₂⁺), так и из разнородных атомов (Ar·Xe)⁺, (Kr·Xe)⁺, образующихся за счет отнятия электрона с разрыхляющей орбитали одного из взаимодействующих атомов. Такие положительно

заряженные ионы благородных газов являются очень сильными окислителями и в отсутствие веществ, способных отдавать электрон, могут существовать в газовой фазе. В электрическом разряде можно получить заряженные молекулы состава HeF^+ , HeF_2^+ . Такого рода частицы образуются за счет распаривания $1s^2$ электронов атома гелия и перехода хотя бы одного из них на атомную $2s$ -орбиталь.

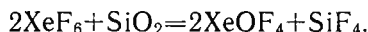
Ксенон и криптон способны вступать в реакцию с фтором; хорошо изучены фториды ксенона (табл. 17.12).

Таблица 17.12

Свойства фторидов ксенона

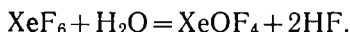
Соединение	$-\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	$T_{\text{пл}}$, К	Взаимодействие с водой
XeF_2	117	413	$\text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Xe} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{HF}$
XeF_4	280	387	$2\text{XeF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{XeO}_2 + \text{Xe} + \text{O}_2 + 8\text{HF}$
XeF_6	430	321	$\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$

Гексафторид ксенона XeF_6 (получен взаимодействием Xe и F_2 при температуре выше 530 К и давлении 50 атм) — чрезвычайно реакционноспособное вещество. Его реакция с кварцем протекает по уравнению



Наиболее устойчивыми производными фторида ксенона (VI) являются соединения Cs_2XeF_8 (устойчиво до 673 К) и XeOF_4 ($T_{\text{пл}} = 227$ К).

Лучшим способом получения XeOF_4 является частичный гидролиз XeF_6 :



Конечным продуктом гидролиза XeF_6 является оксид XeO_3 , который в сухом виде чрезвычайно взрывчатое вещество.

Из щелочного раствора (NaOH) XeO_3 можно выделить соль ксеноновой кислоты (H_4XeO_6) Na_4XeO_6 (перксенонат натрия).

Все химические производные благородных газов, как правило, бесцветные вещества; в обычных условиях разлагающиеся с выделением простых веществ.

Инертные газы получают в основном при фракционированном сжижении воздуха. Гелий широко применяется в ядерной технике, металлургии и как низкотемпературная жидкость; аргон — в основном в металлургии. Применение неона основано на способности при прохождении электрического тока в разрядных (неоновых) трубках испускать свет с характерными спектральными линиями (красный свет).

§ 3. ВОДОРОД

Валентный уровень $1s^1$

Энергия ионизации, эВ 13,6

Сродство к электрону, эВ 0,715

Атомный радиус, нм 0,057

Энергия (прочность) связи в молекуле H_2 , кДж/моль 434,7

Межъядерное расстояние в H_2 , нм 0,074

Масса 1 л H_2 при 298 К, г 0,089 (здесь и далее $p = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$)

$T_{\text{пл}}$, К 14,0

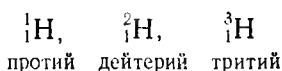
$T_{\text{кип}}$, К 20,4

Удельная теплоемкость (293 К) $C_p = 16,56 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$

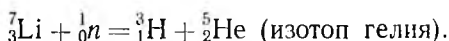
Теплопроводность (273 К) $0,1712 \text{ Дж/м} \cdot \text{с} \cdot \text{град}$

Содержание в земной коре, мас. % $\sim 1,0$

Водород имеет три естественных изотопа:



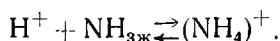
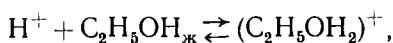
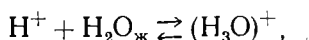
Природный водород состоит в основном из протия ($\sim 99,98 \text{ мас. \%}$) и дейтерия ($\sim 0,02 \text{ мас. \%}$). Тритий содержится в ничтожном количестве ($\sim 10^{-7} \%$); он образуется при облучении ${}^7_3\text{Li}$ нейтронами:



Общие сведения. Водород широко распространен в природе, он входит в состав воды, глин, угля, нефти, во все животные и растительные организмы. Кроме того, водород составляет больше половины массы Солнца и большинства звезд.

В современной периодической таблице Д. И. Менделеева водород расположен в VIIA группе под фтором, порядковый номер которого (9) отличается от порядкового номера водорода (1) на 8; его соседом по периоду является элемент VIIIA группы He с порядковым номером (2). Такое расположение отвечает современному физическому смыслу периодичности. Вместе с тем говорить о полной аналогии этого элемента с каким-либо другим элементом периодической таблицы не приходится; диапазон его свойств широк. В соединениях водород может проявлять степень окисления -1 как аналог неметаллического элемента фтора и степень окисления $+1$ как аналог металлического элемента IA группы.

Лишенный единственного электрона, протон (H^+) очень активен (в свободном состоянии существовать не может, кроме как в вакууме) и легко внедряется в электронные оболочки ионов нейтральных молекул с образованием, в частности, ионов лиония:



Устойчивость таких ионов велика, особенно иона оксония (H_3O^+), константа ионизации которого $\sim 10^{-200}$.

Водород — носитель водородных связей. Роль этих связей огромна. Они определяют специфические свойства многих водородсодержащих веществ (в том числе и водородсодержащих растворителей), реакции с их участием лежат в основе самых тонких явлений жизнедеятельности. Благодаря этим связям, в частности, ферменты распознают вещества, реакции которых они ускоряют, осуществляется точное копирование молекулы ДНК, передающей из поколения в поколение генетическую информацию, обеспечивается специфичность действия лекарственных препаратов и многое другое.

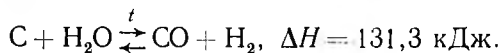
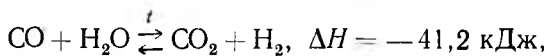
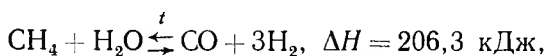
Молекулярный водород представляет собой смесь двух необычных изомеров, называемых орто- и параводородом, которые различаются противоположным по направлению вращением ядер. Они отличаются и некоторыми свойствами.

СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ

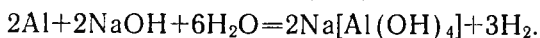
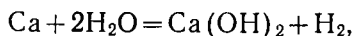
Водород — бесцветный газ. После гелия (4,2 К) его труднее, чем другие газы, перевести в жидкое состояние. Водород — самый легкий газ. Он весьма теплопроводен; его теплопроводность в 6 раз выше, чем у воздуха. Это свойство позволяет использовать водород в аппаратах, требующих в процессе работы интенсивного отвода тепла. Водород плохо растворим в воде (при 298 К в 1 объеме H_2O растворяется 0,02 объема H_2), но он превосходно растворяется в благородных металлах, особенно в палладии (1 объем Pd растворяет до 800 объемов H_2).

При обычных температурах водород инертен; непосредственно соединяется с фтором, а на свету и с хлором. При нагревании он вступает во взаимодействие со многими неметаллами и металлами. С кислородом водород образует воду: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$; ΔH реакции при 248 К и 1 атм равно $-285,5$ кДж/моль.

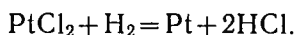
В промышленности водород получают из природных и попутных газов, продуктов газификации топлива, а также восстановлением водяного пара раскаленным углем; в основе производства лежат реакции



В лабораторных условиях водород удобно получать действием на цинк разбавленной соляной или серной кислотой; используются также реакции

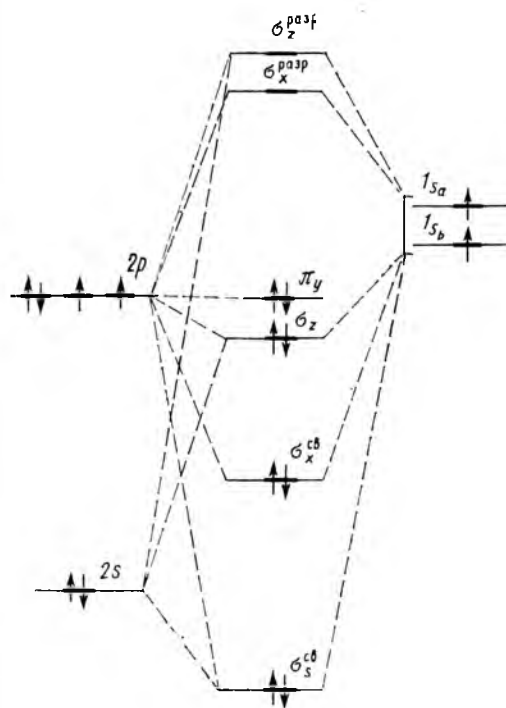


Водород применяется для синтеза аммиака, хлороводорода, метанола. С участием водорода осуществляется превращение жидких растительных жиров в твердые заменители животного масла, преобразование низкокачественных углей в жидкое топливо. Реакция горения водорода в кислороде, в процессе которой достигается температура ~ 2800 К, используется для сварки и резки тугоплавких металлов. Важное значение имеет реакция получения катализатора — платиновой черни:



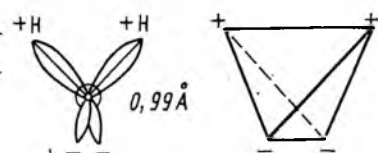
Жидкий водород используется как эффективное ракетное топливо. Изотопы водорода (тритий и дейтерий) находят применение в атомной энергетике для осуществления ядерных реакций.

Важнейшим соединением водорода является вода. Энергетическая схема молекулы воды приведена на рис. 17.2. Угол между связями в молекуле воды ($\angle \text{HON}$) равен $104,5^\circ$. Молекула воды имеет четыре полюса зарядов, расположенных по вершинам тетраэдра (рис. 17.3). Дипольный



17.2. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей H_2O

момент воды $1,86$ D. Между молекулами H_2O легко образуются водородные связи, за счет которых вода — ассоциированная жидкость. Для воды справедливо равновесие $x \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_x$ (x изменяется от 1 до 4).

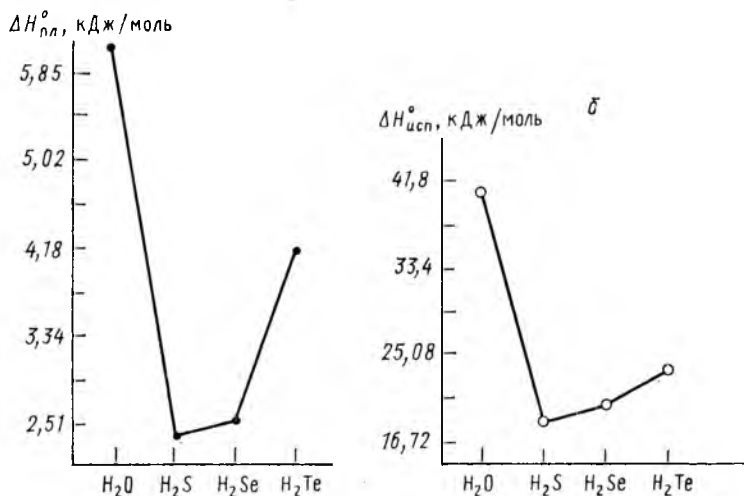


17.3. Расположение электронных зарядов в молекуле H_2O (общепринятая модель)

Вода обладает необычными физико-химическими свойствами. $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{исп}$ воды аномально отличаются от аналогичных по составу и структуре соединений H_2S , H_2Se и H_2Te (рис. 17.4). Она кипит при 373 К и плавится при 273 К. Вода обладает наибольшей теплоемкостью ($4,18$ Дж/г·К при 293 К). Она имеет высокую теплопроводность ($0,598$ Дж/м·сек·К).

при 273 К), исключительно большую скрытую теплоту плавления (332 Дж/г), обладает огромным поверхностным натяжением.

В химическом отношении вода — достаточно активное вещество. Она взаимодействует со щелочными и щелочноземельными металлами, с активными неметаллами; легко реагирует с их окси-



17.4. $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{кип}}^{\circ}$ водородных соединений

дами; большинство солей в воде гидролизуются. Вода является активным лигандом, легко внедряется в пустоты решеток многих веществ, катализирует многие химические процессы (например, в отсутствие следов воды водород не вступает в цепную реакцию с хлором, алюминий — с йодом).

Т а б л и ц а 17.13

Свойства обычной и тяжелой воды

Свойство воды	H_2O	D_2O
Энергия связи Н(Д)—О, кДж/моль	468	210
Молекулярная масса	18	20
$T_{\text{пл}}$, К	273	276,8
$T_{\text{кип}}$, К	373	374,4
Плотность (293 К), г/см ³	0,9982	1,1050
Температура максимальной плотности, К	277	284,6

В обычной воде присутствует ~0,02% тяжелой воды D_2O (D — дейтерий). При электролизе обычной воды тяжелая вода накапливается в электролизере. В табл. 17.13 сопоставлены некоторые свойства обычной и тяжелой воды.

Восстановительный потенциал процесса $2D^+ + 2\bar{e} = D_2$ относительно электрода $2H^+/H_2$ (0,00В) равен $-0,0034$ В.

§ 4. VIIA ГРУППА. ФТОР. ХЛОР. БРОМ. ЙОД. АСТАТ

	F	Cl	Br	I	At
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Ковалентный радиус, нм	0,072	0,099	0,114	0,133	0,145
Ионный радиус (-1), нм	0,133	0,181	0,196	0,220	0,23
Энергия ионизации, эВ	17,42	12,97	11,84	10,45	9,2
Сродство к электрону, эВ	3,45	3,6	3,37	3,08	2,8
Энергия связи $\Gamma-\Gamma$, кДж/моль	154,66	241,90	192,61	150,73	
$T_{пл}$, К	53,4	162	265,7	386,6	500
$T_{кип}$, К	84	239	332,2	458,6	590
Электроотрицательность	4,10	2,83	2,74	2,21	1,96
Степень окисления	-1	$-1, 1, 3, 5, 7$	$-1, 1, 3,$ 5,7	$-1, 1, 3,$ 5,7	$-1, 1, 3,$ 5,7
Содержание в земной коре, мас.%	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	—

Элемент F не имеет изотопов. Это элемент-одиночка, остальные галогены имеют следующий изотопный состав:

$$^{35}\text{Cl} - 75,4\%, \quad ^{79}\text{Br} - 50,53\%,$$

$$^{37}\text{Cl} - 24,6\%, \quad ^{81}\text{Br} - 49,47\%.$$

Природный йод состоит в основном из стабильного изотопа ^{127}I .

Общие сведения. Главная подгруппа VII включает *p*-элементы фтор, хлор, бром, йод и астат. Последний (предсказан Д. И. Менделеевым) получен искусственно в 1940 г. при бомбардировке висмута ядрами гелия, $^{209}_{83}\text{Bi} + {}^4_2\text{He} = {}^{211}_{85}\text{At} + 2^1_0n$. По свойствам астат близок к йоду (далее не рассматривается).

Фтор, хлор, бром, йод — элементы с ярко выраженным неметаллическим характером. Вследствие очень высокой химической активности галогены в природе существуют только в связанном состоянии. Большая реакционная способность обусловлена стремлением атомов галогенов приобрести устойчивую оболочку инертного газа ($ns^2 np^6$). Вместе с тем все галогены (кроме фтора) можно перевести в состояние положительной степени окисления: 1, 3, 5, 7. Отсутствие положительных степеней окисления у фтора связано с тем, что химической реакцией невозможно компенсировать затраты, необходимые для отрыва электрона от молекулы F_2 ; на отрыв одного электрона от нее требуется энергия, равная 1735 кДж/моль. Она значительно превышает энергию, которая может быть получена в реакциях со фтором.

Из-за химической активности производные галогенов разнообразны, важнейшими из них являются соединения с водородом (HCl, HF, HBr, HI), металлами (фториды, хлориды, бромиды, йодиды *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов), металлоидами (SF_6 , S_2Cl_2 , SF_3).

SCl_3 , NI_3 , CCl_4 , SF_6 , SiCl_4 и т. п.), кислородом (CaOCl_2 , KClO_3 , $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и т. п.). Кроме неорганических соединений галогены входят в состав молекул многих органических соединений, например: CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$.

Важнейшими природными соединениями хлора являются поваренная соль NaCl ; апатит — $3\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, сильвинит — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; фтора — минералы флюорит — CaF_2 , криолит — $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, фторапатит — $3\text{CaF}_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Бром и йод — рассеянные элементы. Их можно найти в продуктах очистки чилийской селитры (NaNO_3), сильвинита, в буровых, нефтяных водах, в морской воде (в водорослях и губках).

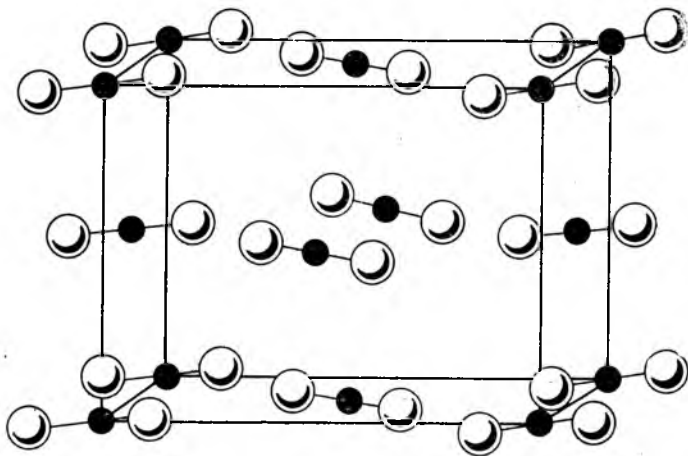
Астат встречается среди продуктов распада соединений урана и тория.

СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ СВОБОДНЫХ ГАЛОГЕНОВ

При переходе от фтора к йоду закономерно растут атомные и ионные радиусы, падает сродство к электрону и электроотрицательность, растут межъядерные расстояния молекул G_2 и соответственно падает их прочность. Вместе с тем, как будет показано ниже, свойства фтора (как и других элементов второго периода) существенно отличаются от свойств электронных аналогов.

Отличия в поведении фтора от других галогенов можно объяснить малым размером атома фтора, недостаточной экранированностью заряда его ядра электронами, а также отсутствием свободных орбиталей, способных принять участие в образовании дополнительных связей.

В газовой фазе молекулы галогенов двухатомны (G_2). При комнатной температуре йод — твердое вещество с молекулярной решеткой (рис. 17.5), бром — жидкость, хлор и фтор — газы. Агрегатное состояние галогенов следует учитывать при анализе ре-



17.5. Кристаллическая решетка йода

акционной способности галогенов. В частности, может сложиться неправильное впечатление относительно реакционной способности брома, как более агрессивного, чем хлор. Это кажущееся впечатление обусловлено тем, что исследователь использует жидкий бром с много большей концентрацией в единице объема по сравнению с газообразным хлором.

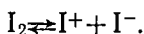
Все галогены в состоянии простых веществ окрашены: фтор — бледно-желтый газ, хлор — желто-зеленый газ, бром — красно-бурая жидкость, йод — кристаллы фиолетового цвета.

Вещество кажется окрашенным, если оно поглощает частично или полностью тот или иной участок длины волн видимой части спектра. Хлор поглощает коротковолновую его часть, поэтому в проходящем свете имеет желто-зеленую окраску, йод поглощает всю длинноволновую часть спектра и в проходящем свете имеет фиолетовую окраску. Галогены имеют низкие температуры плавления и кипения. Они плохо растворимы в воде, во много раз лучше растворяются в неполярных растворителях. Так константа распределения (K) брома и йода между неполярным растворителем CCl_4 и полярным растворителем H_2O характеризуется соотношениями

$$\frac{[\text{Br}_2]_{\text{CCl}_4}}{[\text{Br}_2]_{\text{H}_2\text{O}}} = 82,9; \quad \frac{[\text{I}_2]_{\text{CCl}_4}}{[\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}}} = 27.$$

Плохая растворимость в воде обусловлена неполярным характером молекул галогенов, слабо способных взаимодействовать с полярными молекулами воды. Они легче растворяются в неполярных растворителях. Вообще если энергия связи между молекулами растворителя (E_{AA}) больше энергии связи (E_{AB}) между молекулами растворителя А и растворенного вещества В, то вещество В не будет растворяться. Если же $E_{\text{AB}} > E_{\text{AA}}$, то растворение возможно. Как следует из приведенных соотношений, чем меньше атомный радиус элемента, тем лучше растворяется его простое вещество в неполярном растворителе.

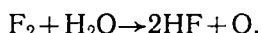
Растворы йода в некоторых органических растворителях, например в бензофеноне, проводят ток. Поэтому можно заключить, что йод способен диссоциировать на ионы



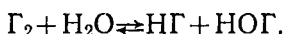
Известны соли иона I^+ , например IClO_4 .

Как уже указывалось, галогены — чрезвычайно реакционноспособные вещества. В газообразном фторе уже при комнатной температуре самовоспламеняются бром, селен, древесный уголь, йод, сера, мышьяк, сурьма, кремний, бор, щелочные и щелочноземельные металлы. При температуре красного каления фтор взаимодействует даже с золотом и платиной. Многие химические соединения под его действием разрушаются. Фтор не реагирует лишь с углеродом и азотом. Активность хлора уступает фтору. В нем воспламеняются сурьма, фосфор, сера. Он соединяется практиче-

ски со всеми металлами. При нагревании достаточно активны также бром и йод. Например, йод энергично соединяется с серой, фосфором, железом, ртутью. При взаимодействии галогенов с водородом образуются галогеноводороды (НГ). С кислородом галогены непосредственно не взаимодействуют. Важной в практическом плане является также реакция взаимодействия галогенов с водой. Фтор реагирует с водой по уравнению

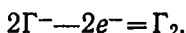


В отличие от фтора хлор, бром и йод, взаимодействуя с водой, гидролизуются по реакции диспропорционирования:



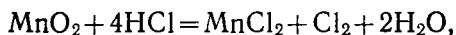
В ряду Cl_2 , Br_2 , I_2 степень гидролиза падает.

В основе методов получения фтора и хлора лежит реакция

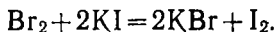
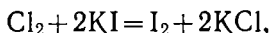
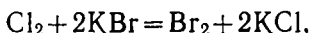


Получение осуществляется при электролизе солей (анодное окисление). В частности, фтор получают при электролизе расплавленного гидрофторида калия ($2KHF_2 = F_2 + H_2 + 2K$); хлор — при электролизе насыщенного раствора хлорида натрия ($2NaCl + 2H_2O = Cl_2 + H_2 + 2NaOH$).

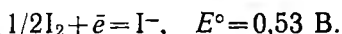
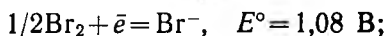
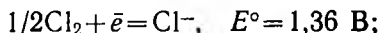
В лабораторных условиях хлор получают окислением концентрированной соляной кислоты диоксидом марганца MnO_2 или перманганатом калия $KMnO_4$:



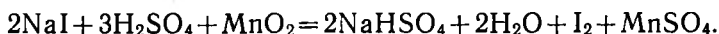
В основе методов получения свободных брома и йода лежит их различная окислительная активность. В ряду $Cl_2 - Br_2 - I_2$ каждый предыдущий вытесняет последующий из его солей:



Значения восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций приведены ниже:



В небольших количествах йод получают из золы водорослей, в которых он содержится в виде йодида. Йод можно выделить по реакции



Из свободных галогенов наиболее широко используется хлор: в производстве хлорной извести (CaOCl_2), соляной кислоты (HCl). В больших количествах галогены расходуются на получение фтор-, хлор-, бромсодержащих органических соединений, в частности, фтор — для получения тетрафторэтилена ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) и продукта его полимеризации тефлона ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) $_n$, хлор — винилхлорида ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), хлоропрена ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$) и продуктов их полимеризации поливинилхлорида ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl}-$) $_n$ и синтетического каучука ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-$) $_n$.

Йод широко используется в медицине. Он входит в состав некоторых аминокислот, необходимых для нормальной жизнедеятельности организма человека.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ (НГ)

Все галогены способны непосредственно взаимодействовать с водородом, образуя сходные по химическим свойствам бесцветные газы — галогеноводороды (НГ). Как ни просты по составу эти двухатомные молекулы, получение и свойства НГ существенно зависят от природы галогена. Реакция взаимодействия водорода с фтором ($\text{H}_2+\text{F}_2=2\text{HF}$) протекает в темноте со взрывом, с хлором ($\text{Cl}_2+\text{H}_2=2\text{HCl}$) — на свету², с йодом — при нагревании. Кислоту HI можно получать по реакции

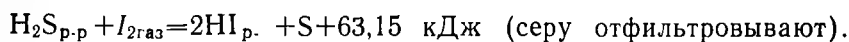


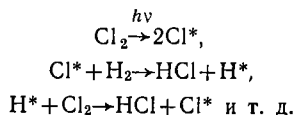
Таблица 17.14

Сравнительная характеристика галогеноводородов

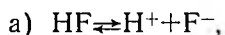
Свойство	HF	HCl	HBr	HI
Длина связи, нм	0,0926	0,284	0,1423	0,1615
ΔH , кДж/моль	-267,5	-92,8	-33,9	26,6
Длина диполя, нм	0,041	0,022	0,017	0,008
Дипольный момент, D	1,91	1,04	0,79	0,38

Из табл. 17.14 видно, что термическая устойчивость галогеноводородов в ряду HF, HCl, HBr, HI сильно уменьшается; разложения HF на простые вещества не происходит даже при высокой температуре, тогда как HI разлагается уже при 573 К.

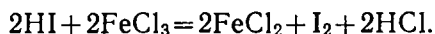
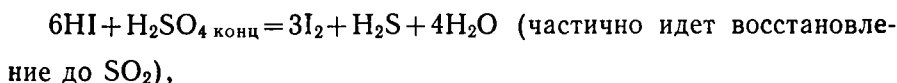
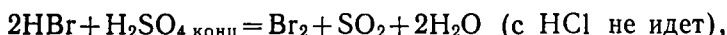
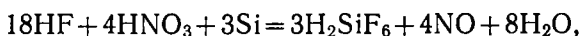
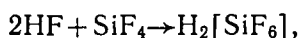
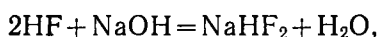
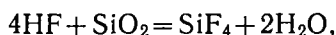
² Реакция протекает по цепному механизму



Галогеноводороды HCl, HBr и HI растворяются в воде с образованием сильных кислот. Растворение в воде HF сопровождается реакциями:



с образованием прочного гидрофторид-иона. Галогеноводороды и их производные — активные восстановители. Наибольшей восстановительной активностью характеризуется HI. Галогеноводородные кислоты взаимодействуют со всеми металлами, стоящими в ряду напряжения левее водорода, если продукт реакции растворим в воде. Ниже приведены некоторые реакции, характеризующие специфические свойства галогеноводородов:



Из растворов HCl, HBr, HI при охлаждении можно выделить гидраты HCl·H₂O, HBr·3H₂O, HI·4H₂O; галогеноводороды HF, HCl, HBr, HI с водой образуют азеотропные смеси, которые подобно чистой жидкости кипят при постоянной температуре (в отличие от чистых жидкостей состав азеотропных смесей зависит не только от температуры, но и давления).

Известны следующие азеотропные смеси галогеноводородов с водой (P = 1 атм):

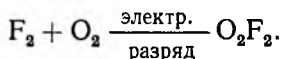
	HF	HCl	HBr	HI
Содержание, мас. %	35,4	20,2	47,0	57,0

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

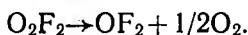
Галогены не способны (кроме фтора) непосредственно соединяться с кислородом. Косвенным путем, однако, удается получить эти соединения со всеми элементами.

Фтор образует два оксида: OF₂ и O₂F₂.

O_2F_2 (дифторид дикислорода) образуется при воздействии тигого электрического разряда на сильно охлажденную смесь фтора и кислорода:



В отсутствие сильного охлаждения идет реакция образования дифторида кислорода



OF_2 можно получить также по реакции



Кислородные соединения хлора, брома, йода приведены в табл. 17.15. В основе получения кислородных кислот хлора, брома, йода лежит реакция взаимодействия с водой:

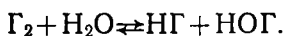


Таблица 17.15

Кислородные соединения галогенов

Степень окисления	Cl		Br		I	
	оксиды	кислоты	оксиды	кислоты	оксиды	кислоты
+1	Cl_2O желто-коричневый газ	$HClO$	Br_2O	$HBrO$	—	HOI
+3	—	$(HClO_2)$	—	—	—	—
+4	ClO_2 зеленовато-желтый газ	—	BrO_2^*	—	—	—
+5	—	$HClO_3$	BrO_3^*	$HBrO_3$	I_2O_5	HOI_3
+6	Cl_2O_6 темно-красная жидкость	—	—	—	—	—
+7	Cl_2O_7 бесцветная жидкость	$HClO_4$	—	$HBrO_4$	—	HOI_4 H_5IO_6

Примечание. В скобках указаны формулы кислот, которые не получены, но известны соли этих кислот.

* Оксиды BrO_2 и BrO_3 получают из смеси Br_2 и O_2 при электрическом разряде.

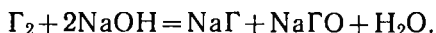
Равновесие сильно смещено влево; в ряду $Cl_2 - Br_2 - I_2$ гидролиз галогенов уменьшается; константы гидролиза равны:

$$K_{Cl_2} = 4,4 \cdot 10^{-4}, K_{Br_2} = 5,8 \cdot 10^{-9}, K_{I_2} = 4,2 \cdot 10^{-13}.$$

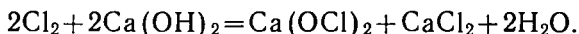
В случае наиболее активного галогена — хлора — при 273 К к моменту равновесия гидролизуеться ~33 мас. %.

Раствор Cl_2 , Br_2 и I_2 в воде называют соответственно хлорной, бромной и йодной водой.

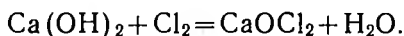
Реакция гидролиза галогенов (Γ_2) пойдет до конца, если их растворять в щелочи:



Раствор Cl_2 в KOH (жавелевая вода) используется как отбеливающее средство. Еще более широкое практическое применение в качестве отбеливающего средства имеет растворенный хлор в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (белильная известь):



При воздействии Cl_2 на твердый гидроксид кальция получается смешанная соль $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OCl} \end{matrix}$ (хлоридгипохлорит кальция):

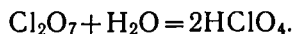
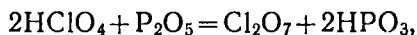
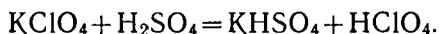
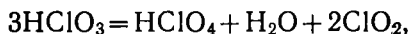
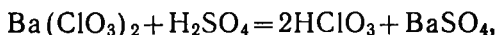
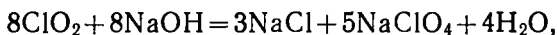
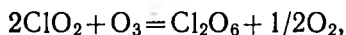
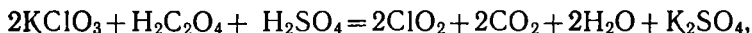
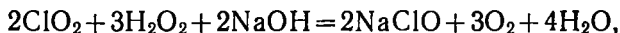
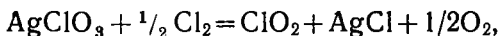
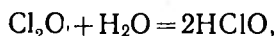
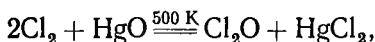


Взаимодействие галогенов со щелочами существенно зависит от температуры: например, при пропускании хлора в горячий раствор KOH образуется KClO_3 (бертолетова соль)

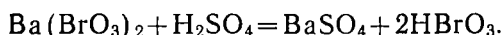
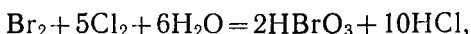
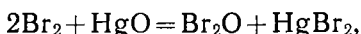


Реакции, лежащие в основе получения кислородных соединений галогенов, приведены ниже.

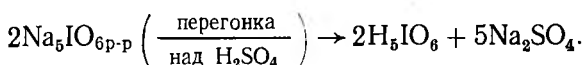
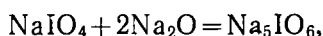
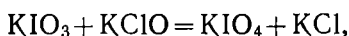
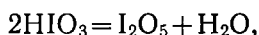
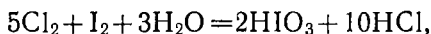
Хлор



Бром

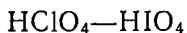
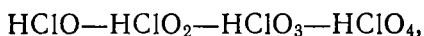


Йод



Кислородные соединения галогенов — неустойчивые соединения. Крайне неустойчивы оксиды галогенов (кроме оксидов йода как менее металлоидного элемента). Большинство кислородных кислот известно только в растворе; наиболее устойчивы HIO_3 и H_5IO_6 ; HClO_4 — взрывоопасная жидкость. HClO_3 и HIO_3 можно получить в растворе с концентрацией не более 40 и 50 мас. % соответственно.

Для химии элементов VIIA группы характерны разнообразие и широкий диапазон свойств простых веществ, их высокая реакционная способность, образование соединений от типично ионных (с элементами IA—IIA групп) до типично ковалентных (CCl_4 , SF_6 и т. п.), образование сильных кислот с водородом (кроме H_2F_2), непрочность соединений с высокоотрицательными элементами (известны лишь соединения с кислородом, серой и друг с другом (OF_2 , ICl_3)). Кислородные соединения галогенов являются сильными окислителями. В рядах



окислительная активность падает; самым сильным окислителем является HClO ; самой сильной кислотой — HClO_4 . Химия фтора существенно отличается от химии его более тяжелых электронных аналогов.

§ 5. VIA ГРУППА. КИСЛОРОД. СЕРА. СЕЛЕН. ТЕЛЛУР

	O	S	Se	Te	Po
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Ковалентный радиус, нм	0,066	0,104	0,117	0,136	0,146
Ионный радиус, нм	0,140(-2)	0,184(-2)	0,198(-2)	0,221(-2)	0,067(+6)
Энергия ионизации, эВ	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
Сродство к электрону, эВ	1,47	2,08	2,02	1,96	1,32
$T_{пл}$, К	54,2	382	490	722,8	527
$T_{кип}$, К	90,0	717,6	1158	1263	1235
Плотность, г/см ³	1,429	2,07	4,79	6,25	9,32
Электроотрицательность	3,50	2,44	2,48	2,01	1,76
Степень окисления	-2	-2, 2, 4, 6	-2, 2, 4, 6	-2, 2, 4, 6	-2, 2, 4, 6
Содержание в земной коре, мас. %	50	$3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-15}$

Общие сведения. Кислород, сера, селен, теллур — *p*-элементы неметаллического характера. Свойства кислорода, как и самого легкого в VIIA группе фтора, отличаются от его более тяжелых электронных аналогов. Кислород при обычных условиях — газообразное вещество. Сера, селен, теллур — твердые вещества.

Для всех *p*-элементов VIA группы (халькогенов) характерны аллотропные видоизменения; химическая активность халькогенов уступает галогенам. Об этом свидетельствует, например, тот факт, что кислород и сера существуют не только в связанном, но и свободном состоянии. Меньшая активность халькогенов по сравнению с галогенами обусловлена главным образом большей прочностью их молекул, имеющих двойную связь. У халькогенов (особенно у серы) ярко проявляется способность к образованию соединений с цепочечным строением (H—O—O—H, H—S—S—S—H, —Se—Se—(SeO₂)_x и др.). Устойчивой степенью окисления для кислорода является -2, для остальных элементов этой группы -2, +4, +6.

Многие производные элементов VI группы являются окислителями. Среди них особое значение имеют O₂, O₃, (NH₄)₂S₂O₈, H₂SO₄ конц. Важнейшие производные элементов VI главной подгруппы приведены ниже:

Кислород	Сера	Селен	Теллур
O ₂ , O ₃	S, H ₂ S, M ₂ S, M ₃ MS ₄ , S ₂ Cl ₂ ,	Se	Te
H ₂ O	SO ₂ , H ₂ SO ₃ , M ₂ SO ₃ , SOCl ₂ , SOBr ₂ , SF ₄	H ₂ Se, M ₂ Se	H ₂ Te
H ₂ O ₂	SO ₃ , H ₂ SO ₄ , SO ₂ Cl ₂ , SO ₂ F ₂ , SF ₆	H ₂ SeO ₃ ,	TeO ₂

Кислород	Сера	Селен	Теллур
Оксиды типа M_2O , MO и т. д.	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и др.	$M^I_2SeO_3$ H_2SeO_4 , $M^{II}SeO_4$	TeF_4 H_2TeO_3 , $M^I_2TeO_3$ $M^I_2TeO_4$ Hg_3TeO_6 $KTeO(OH)_4$
Пероксиды $\left(M^I \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \right)$	$M^I - M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (квасцы), где $M^I = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$; $M^{III} = Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Ga^{3+}$ и др. $M^I - M^{II}SO_4 \cdot 6H_2O$ (шениты), где $M^I =$ $= K^+, Rb^+, Cs^+$ и др.; $M^{II} = Mg^{2+}$, $Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ $H_2S_2O_8, (NH_4)_2S_2O_8$ $(H_2S_2O_3), M^I_2S_2O_3 (Na_2S_2O_3 \text{ и др.})$ $M^I_{2x}S_xO_8 (MgS_2O_8, Na_2S_4O_8 \text{ и др.})$		

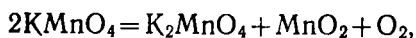
КИСЛОРОД

Кислород имеет три природных изотопа: ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,04%) и ^{18}O (0,20%). Молекула кислорода двухатомна во всех агрегатных состояниях. Кислород — самый распространенный элемент на земле; он содержится в белках, жирах, углеводах, воде, оксидах.

Кислород — единственное простое вещество, которое имеет в газовой фазе аллотропную модификацию — озон O_3 . Молекулярные орбитали и некоторые свойства молекулы O_2 приведены в табл. 17.16. За счет двух неспаренных электронов на π_y и π_z разрыхляющих орбиталях молекула O_2 парамагнитна. Диссоциация этой молекулы становится заметной при ~ 2300 К. Поскольку молекула O_2 не насыщена, для кислорода характерны реакции присоединения, в частности к гемоглобину крови.

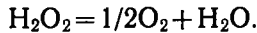
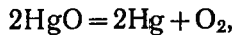
Специфическими соединениями кислорода в возбужденном состоянии являются пероксиды (Na_2O_2 , BaO_2 и др.), надпероксиды (KO_2), озониды (KO_3), такие комплексы, как $O_2^+[PtF_6]$, $O_2^+[RuF_6]$, и др.

В технике кислород получают фракционированной перегонкой жидкого воздуха. Чистый кислород получают при электролизе воды. В лаборатории кислород можно получить при разложении непрочных кислородсодержащих веществ:



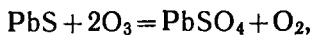
Молекулярные орбитали и некоторые свойства молекулы O₂

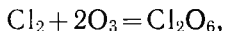
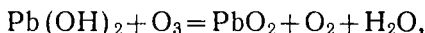
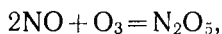
Молекулярные орбитали	O ₂ [O $\overset{\cdot\cdot}{\text{---}}\overset{\cdot\cdot}{\text{---}}\text{O}$]	O ₂ ⁻ [O $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}}\text{O}$] ⁻	O ₂ ²⁻ [O $\text{---}\text{O}$] ²⁻	O ₂ ⁺ [O $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}}\text{O}$] ⁺
σ_{p_x} разр.	—	—	—	—
π_{p_y} разр. π_{p_z} разр.	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\uparrow —
π_{p_y} св. π_{p_z} св.	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
σ_{p_x} св.	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s разр.	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s св.	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	2	1,5	1	2,5
Межъядерное расстояние, нм	0,1207	0,132	0,149	0,112
Энергия диссоциации, кДж/моль	494	394	210	642



В жизни и технике кислород имеет огромное значение. Около 99% всех природных процессов протекает с участием кислорода, в том числе процессы дыхания, горения, коррозии. Он используется для интенсификации всех металлургических процессов, сжигания газов (CO₂, S, Cl₂ и др.).

Озон ($T_{\text{пл}}=80,3$ К; $T_{\text{кип}}=161,1$ К). Молекула озона O₃ имеет угловое строение; угол между связями равен 116°, длина связи O=O, $l=0,1278$ нм. Основное состояние молекулы O₃ отвечает заполнению электронами молекулярных орбиталей: $(\sigma_s)^2 (\pi_{p_y})^2 \times (\sigma_{p_x})^2$. Остальные электроны заполняют несвязующие орбитали. При нормальных условиях это газ синего цвета. Жидкий озон — темно-синего цвета. Стандартная теплота образования O₃ $\Delta H = 149,8$ Дж/моль, т. е. это весьма непрочное соединение. Озон — сильнейший окислитель; стандартный электродный потенциал O₃ равен 2,07 В. Он способен окислить золото, платину и иридий, легко переводит сернистые соединения в сульфаты, аммиак — в нитриты и т. д., как это видно из приведенных ниже реакций:



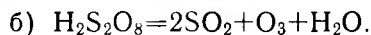
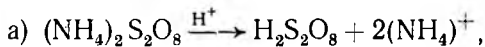


$2\text{KI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{O}_2 + \text{I}_2$ (используется в качественном анализе).

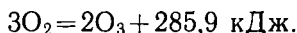
При воздействии озона на щелочные металлы можно получить озониды — неустойчивые соединения, которые разлагаются на надпероксиды и кислород:



Озон можно получить при пропускании через кислород тихого электрического разряда. В лабораторных условиях его получают при подкислении HNO_3 персульфатом аммония:



В природе озон образуется под действием ультрафиолетового излучения Солнца по реакции:



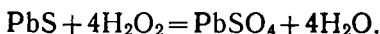
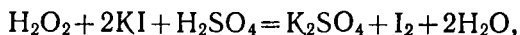
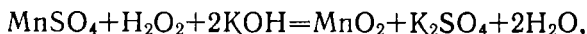
Устойчивый слой озона находится в атмосфере на высоте ~ 22 км. Этот озоновый слой защищает Землю от губительного для жизни чистого ультрафиолетового излучения ($\sim 2000\text{--}3000 \text{ \AA}$).

Пероксид водорода H_2O_2 . Строение молекулы H_2O_2 показано на рис. 17.6.

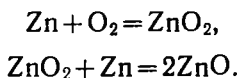
H_2O_2 — эндотермическое соединение ($\Delta H = 98$ кДж/моль). В обычных условиях пероксид водорода — ассоциированная (за счет водородных связей) сиропообразная жидкость. Ее плотность $1,47 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}} = 425 \text{ К}$, $T_{\text{пл}} = 272,2 \text{ К}$. При хранении H_2O_2 разлагается. Разложение ускоряется на свету и в присутствии катализаторов (MnO_2 , следы щелочи и др.). Стабилизируют H_2O_2 ионы PO_4^{3-} .

В водном растворе пероксид водорода — слабая кислота ($K_1 = 1,5 \cdot 10^{-12}$). Ее соли нацело гидролизуются. С некоторыми солями H_2O_2 образует пергидраты ($\text{NaVO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и др.).

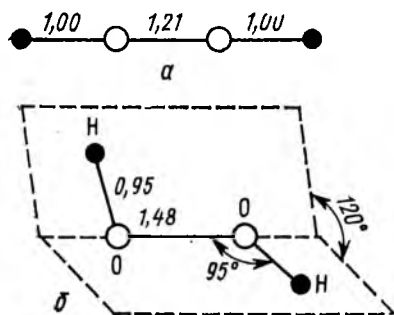
Пероксид водорода — сильный окислитель ($E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,77 \text{ В}$). Ниже приведены окислительно-восстановительные реакции с участием H_2O_2 как окислителя:



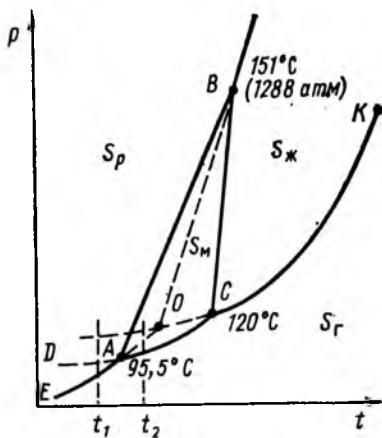
В 1897 г. Н. Н. Бах предложил теорию пероксидного окисления веществ, в основе которой лежит образование промежуточного пероксидного соединения, как это показано на примере окисления цинка:



Эта теория широко используется при моделировании механизма цепных реакций.

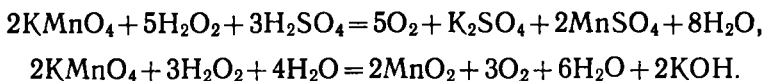


17.6. Строение молекулы H_2O_2



17.7. Диаграмма состояния серы

В присутствии сильных окислителей H_2O_2 может быть восстановлен, например:



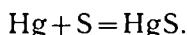
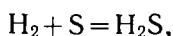
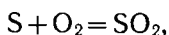
Пероксид водорода применяется как антисептическое средство, отбеливающее средство, окислитель ракетного топлива и источник кислорода.

СЕРА

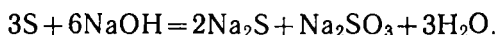
В природе сера встречается как самородная, так и в виде соединений: сульфатов CaSO_4 (гипс и ангидрит), MgSO_4 (горькая соль и кизерит), BaSO_4 (тяжелый шпат), Na_2SO_4 (глауберова соль); сульфидов: FeS_2 (железный колчедан), CuFeS_2 (медный колчедан), PbS (свинцовый блеск), ZnS (цинковая обманка). Сера существует в нескольких модификациях. Устойчивой при обычных температурах является ромбическая сера S_p (рис. 17.7). В воде она нерастворима, легко растворяется в сероуглероде CS_2 . При температуре $95,6^\circ$ ($368,6$ К) ромбическая сера переходит в моноклинную S_m модификацию. В парах серы одновременно при-

существуют молекулы S_8 , S_6 , S_4 и S_2 . На холоду сера сравнительно инертна, вступает в реакцию практически только со фтором.

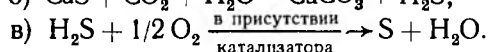
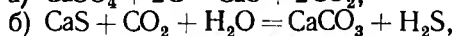
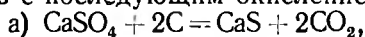
При повышенных температурах сера соединяется почти со всеми простыми веществами:



В горячих растворах щелочей сера, как и галогены, диспропорционирует. Реакция протекает по уравнению



Серу можно получить восстановлением сульфатов до сульфидов с последующим окислением их до серы:



Особо чистую серу получают очисткой самородной серы.

Свободная сера используется в сельском хозяйстве, в медицине, при производстве спичек, для получения черного пороха ($2KNO_3$ (68%) + $3C$ (17%) + S (15%) = $N_2 + 3CO_2 + K_2S$).

ВАЖНЕЙШИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Степень окисления —2. Молекула сероводорода H_2S , как и H_2O , имеет угловую форму; $\angle HSH = 92^\circ$; длина связи ($S-H$) = $0,133$ нм. Дипольный момент $\mu = 0,91$; $\Delta H = 20,9$ кДж/моль. При обычных условиях H_2S — газ ($T_{пл} = 187,4$ К; $T_{кип} = 212,3$ К). В жидком состоянии имеет место слабая самоионизация ($2H_2S \rightleftharpoons H_3S^+ + HS^-$); константа автопротолиза равна $3 \cdot 10^{-33}$. При растворении H_2S в воде образуется слабая сероводородная кислота ($K_1 = 6 \times 10^{-8}$, $K_2 = 1,1 \cdot 10^{-14}$). Сероводород — токсичное вещество (необходимы меры предосторожности).

Сероводород легко получить по реакции



Из простых веществ чистый H_2S получить нельзя; при обычных условиях реакция не идет, а при нагревании она обратима



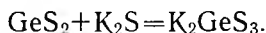
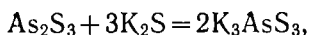
Сульфиды — соли сероводородной кислоты. В соответствии с диссоциацией сероводородная кислота образует два ряда солей: кислые сульфиды, или гидросульфиды, M^1HS и средние сульфиды M^2S . Все кислые сульфиды растворимы в воде. Из средних сульфидов растворимы лишь сульфиды щелочных металлов и сульфид аммония $(NH_4)_2S$. Все сульфиды металлов p - и d -элементов пло-

хо растворимы в воде. Их растворимость в кислотах различна. Например, из очень кислых растворов выделяются сульфиды As, Sb, Sn, Ag, Hg, Pb, Bi, Cu ($\text{Pr} < 10^{-30}$) и не могут быть выделены сульфиды Zn, Mn, Co, Ni и Fe ($\text{Pr} > 10^{-27}$).

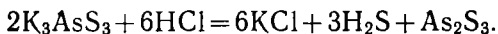
Растворимые в воде сульфиды подвергаются значительному гидролизу. Гидролитическому расщеплению практически не подвергаются лишь труднорастворимые сульфиды ($\text{Pr} \sim 10^{-40}$).

Сероводородная кислота и ее соли — сильные восстановители. По этой причине не следует использовать водные растворы H_2S , приготовленные заранее; вследствие окисления H_2S кислородом воздуха в них обязательно будет находиться во взвешенном состоянии сера.

Сульфиды металлов (As, Sb, Ge, Sn и некоторых других) растворяются в растворах сульфидов щелочных металлов и аммония с образованием тиосолей. Например:



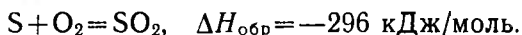
При подкислении тиосоли разлагаются на H_2S и соответствующий сульфид:



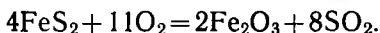
Растворы щелочных сульфидов способны растворять серу; при этом образуются полисульфиды M_2^+S_x (наиболее устойчивы полисульфиды с $x=4$). Получены и соответствующие этим веществам полисульфиды водорода: H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 . В полисульфидах водорода атомы серы связаны в цепи: $\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{H}$.

ОКСИДЫ СЕРЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

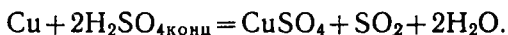
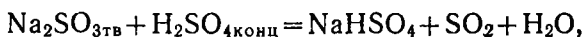
Степень окисления +4. Диоксид серы SO_2 ; молекула SO_2 угловая ($\angle 109,5^\circ$); длина диполя $l=0,034$ нм. Диоксид серы ($T_{\text{пл}} = 263$ К; $T_{\text{кип}} = 201,7$ К) образуется при сжигании серы на воздухе:



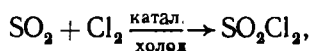
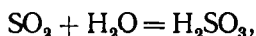
В технике SO_2 получают при обжиге пирита:

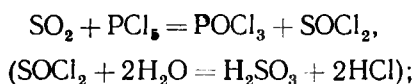


В лабораторных условиях SO_2 можно получить по реакциям

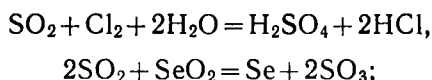


Диоксид серы вступает в реакции присоединения:

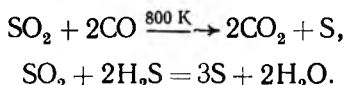




окисления:

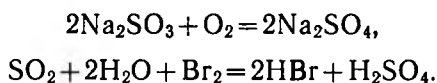


восстановления:



Отвечающая SO_2 сернистая кислота H_2SO_3 известна только в растворе, так же как и ее кислые соли гидросульфиты MHSO_3 .

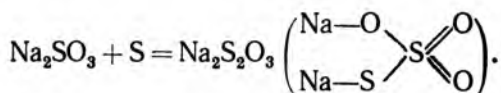
H_2SO_3 — кислота средней силы: $pK_1 (-\lg K) = 1,8$. Все производные S (IV) — достаточно сильные восстановители:



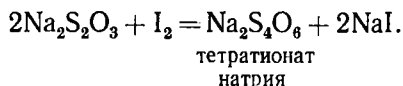
При нагревании сульфиты диспропорционируют, например:



При кипячении Na_2SO_3 с суспензией серы образуется тиосульфат натрия:



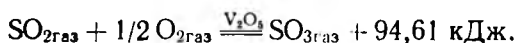
Отвечающая этой соли кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (тиосернистая) средней силы ($pK_1 = 0,66$) известна только в растворе. Производные этой кислоты — сильнейшие восстановители, например имеет место реакция



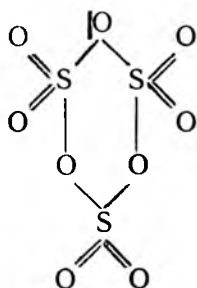
Отвечающие полиитионатам кислоты $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ известны только в растворе.

Степень окисления +6. Триоксид серы SO_3 ; молекула SO_3 имеет плоское строение в виде треугольника. В молекуле SO_3 кислород связан с серой двойной связью; при этом участвуют 3σ - и 3π -связи.

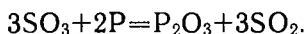
Взаимодействие SO_2 с кислородом с образованием SO_3 затруднено; для получения триоксида серы необходимо присутствие катализатора (Pt, оксиды ванадия или железа):



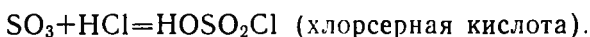
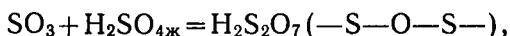
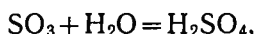
Триоксид серы SO_3 — маслянистая жидкость ($\Delta H_{\text{обр}} = -104,96$ кДж/моль; $T_{\text{пл}} = 290$ К; $T_{\text{кип}} = 318$ К). В твердом оксиде серы (VI) молекулы SO_3 ассоциированы в кольца:



Триоксид серы — сильный окислитель. Фосфор в нем воспламеняется:



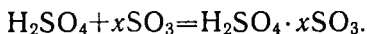
Молекула SO_3 легко вступает в реакции присоединения:



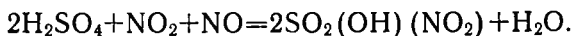
Серная кислота H_2SO_4 — маслянистая плохо испаряющаяся жидкость ($T_{\text{пл}} = 283$ К; $T_{\text{кип}} = 609$ К; $\Delta H_{\text{обр}} = -8013,4$ кДж/моль).

Исходным продуктом для получения серной кислоты является пирит FeS_2 (реакцию окисления пирита до SO_2 см. выше).

Полученный оксид S(IV) очищают и окисляют до SO_3 . Оксид SO_3 затем пропускают через $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$, при этом образуется дымящая серная кислота (олеум). Для получения серной кислоты нужной концентрации олеум разбавляют (при разбавлении H_2SO_4 надо применять меры предосторожности, *нельзя лить воду в серную кислоту!*). Концентрированная H_2SO_4 — окислитель ($E^0 = 0,36$ В). Для H_2SO_4 характерны реакции присоединения. Она энергично поглощает воду (сильное водоотнимающее средство), в любых количествах поглощает SO_3 :

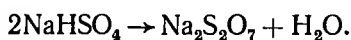
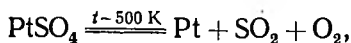
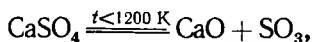


Если $x=1$, то образуется дисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $x=2$ — трисерная кислота и т. д. Известны производные этих кислот, например $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (дисульфат натрия). Серная кислота поглощает также оксиды азота:



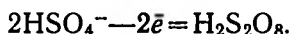
H_2SO_4 — сильная кислота (см. табл. 17.10). Как двухосновная кислота она образует два типа солей M^1HSO_4 и M_2^1SO_4 . Гидросульфаты известны только в растворе. Большинство средних сульфатов нерастворимо в воде.

При нагревании сульфаты разлагаются:

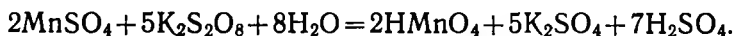


Серная кислота и сульфаты находят широкое применение в народном хозяйстве. Объем производства серной кислоты служит критерием мощности страны. Она используется для получения практически всех минеральных кислот, солей, взрывчатых веществ, в бумажной, кожевенной промышленности и других отраслях народного хозяйства. Некоторые соли серной кислоты также широко применяются: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль) — для производства соды и в медицине; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (горькая соль) — в медицине; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) и $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (алебастр) — в строительстве и медицине; $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ — в бумажно-целлюлозной промышленности; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — в сельском хозяйстве.

Из других производных S (VI) укажем пероксодисерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Ее получают при электролизе кислых сульфатов:



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и ее соли (персульфаты) — сильные окислители, в частности легко окисляют Mn^{2+} до MnO_4^- по реакции



Стандартный электродный потенциал $E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,05 \text{ В}$.

СЕЛЕН. ТЕЛЛУР

Селен и теллур — рассеянные элементы. Они обычно сопутствуют природным сульфидам FeS_2 , Cu_2S , ZnS в виде изоморфных примесей. Получают Se и Te из отходов производства серной кислоты.

Таблица 17.17

Свойства H_2S , H_2Se и H_2Te

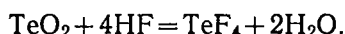
Соединение	ΔH , кДж/моль	$T_{\text{пл}}$, К	$T_{\text{кип}}$, К	K_1 —первая константа диссоциации	Радиус Э^- иона, нм
H_2S	—20,9	187	213	$9 \cdot 10^{-8}$	0,172
H_2Se	33,4	207	232	$1 \cdot 10^{-4}$	0,191
H_2Te	100,3	222	271	$2 \cdot 10^{-3}$	0,211

лоты. Селен — полупроводник, теллур по сравнению с селеном обладает меньшей проводимостью. Из соединений они выделяются в виде аморфных порошков. Однако наиболее устойчивым являются для них кристаллические модификации.

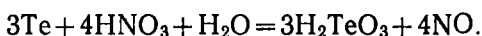
Аморфные селен и теллур в общем похожи на серу. Они наиболее активно соединяются с фтором и хлором, а с кислородом, как и сера, соединяются при нагревании. С водородом реагирует только селен, образуя селенистый водород (H_2Se). С металлами селен и теллур при нагревании дают изоморфные сульфидам селениды и теллуриды. В ряду $H_2S—H_2Se—H_2Te$ уменьшается прочность, возрастает кислотная функция (табл. 17.17).

СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Степень окисления +4. Дюоксиды селена и теллура — кристаллические вещества. SeO_2 — кислотный оксид; TeO_2 проявляет слабые амфотерные свойства. Так, имеет место взаимодействие

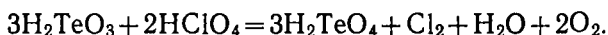
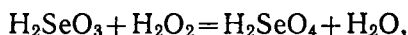


SeO_2 растворяется в воде, образуя изоморфную H_2SO_3 селенистую кислоту H_2SeO_3 ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$). TeO_2 нерастворим в H_2O . Теллуристую кислоту H_2TeO_3 ($K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$) получают по реакции



По растворимости в воде селениты похожи на сульфиты, теллуриды плохо растворимы в воде.

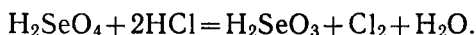
Степень окисления +6. При взаимодействии H_2SeO_3 и H_2TeO_3 с сильными окислителями образуются соответственно селеновая H_2SeO_4 ($pK_1 = +3$) и теллуровая H_2TeO_4 ($pK_1 = +7$) кислоты. Например:



Селеновая кислота подобна серной, их соли также изоморфны. Отличается она от последней меньшей устойчивостью и более сильным окислительным действием:



В частности, H_2SeO_4 легко окисляет HCl :



Теллуровая кислота по строению и свойствам отличается от селеновой. В кристаллическом состоянии она имеет состав $Te(OH)_6$. Это очень слабая кислота и также слабый окислитель. Отвечающие селеновой и теллуровой кислотам оксиды — SeO_3 и TeO_3 — кристаллические вещества. SeO_3 растворим в воде, малопрочен, а потому является сильным окислителем. TeO_3 — нерастворим в воде; в отличие от SeO_3 достаточно прочное соединение.

Для элементов подгруппы кислорода характерны аллотропные видоизменения, для серы — большое разнообразие кислородных производных. У тяжелых аналогов серы отрицательные степени окисления не характерны; их соединения в высших степенях окис-

ления — сильные окислители. У соединений Te(IV) проявляются слабые амфотерные свойства.

Кислород и сера — основные рудообразующие элементы. Важнейшими их производными являются вода, серная кислота и сульфиды. Селен, а также селениды и теллуриды — полупроводники (используются в электротехнической промышленности).

§ 6. VA ГРУППА. АЗОТ. ФОСФОР. МЫШЬЯК. СУРЬМА. ВИСМУТ

	N	P	As	Sb	Bi
Электронная конфигурация	2s ² 2p ³	3s ² 3p ³	4s ² 4p ³	5s ² 5p ³	6s ² 6p ³
Ковалентный радиус, нм	0,074	0,110	0,121	0,140	1,46
Ионный радиус, нм	0,146 (-3)	0,038 (+5)	0,046 (+5)	0,060 (+5)	0,103 (+3)
Энергия ионизации, эВ	14,58	10,49	9,82	8,64	12,25
Сродство к электрону, эВ	-0,20	0,80	1,07	0,94	0,95
T _{пл} , К	63	317	1030	903,5	544
T _{кип} , К	77,2	530	888	1907	1825
Плотность, г/см ³	1,25 (г/л)	1,82	5,72	6,68	9,80
Электроотрицательность	-3,07	2,06	2,20	1,82	1,67
Степень окисления	3, 1, 2, 3, 4, 5	-3, 1, 3, 4, 5	-3, 3, 5	-3, 3, 5	3, 5
Содержание в земной коре, мас. %	4·10 ⁻²	4·10 ⁻²	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶

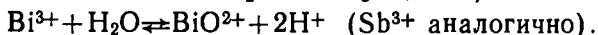
Общие сведения. Азот, фосфор, мышьяк, сурьма — элементы неметаллического характера. Тенденция к образованию соединений с отрицательной степенью окисления выражена значительно слабее, чем у элементов VIA группы. При обычных условиях все элементы (кроме азота) — твердые вещества. В газовой и жидкой фазах кратные связи характерны только для молекулы N₂ (N≡N).

Важнейшие производные p-элементов VA группы приведены ниже:

N	P, As, Sb (Э)	Bi
NH ₃ , NH ₄ X, (X ⁻ = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , 1/2SO ₄ ²⁻ , 1/2CO ₃ ²⁻ , 1/2C ₂ O ₄ ²⁻ и др.)	ЭН ₃ , PH ₄ [ClO ₄] Э ₂ O ₃ , Э ₂ O ₅ H ₃ ЭO ₄ , M ₃ ^I ЭO ₄ а также M ^I (HPO ₄) ₂ , M ^{II} HPO ₄ (NH ₄) ₃ [P(MO ₃ O ₁₀) ₄]	Bi ₂ O ₃ Bi(OH) ₃ Bi ₂ (SO ₄) ₃ , BiO(NO ₃) NaBiO ₃ BiF ₃

N	P, As, Sb (Э)	Bi
N_2O_5 $HNO_3, M^I NO_3, HNO_2,$ $M^I NO_2$ $NOCl, NO_2Cl$ $NG_3 (Г = F, Cl)$	(As аналогично) $ЭCl_3, ЭBr_3, ЭI_3, ЭOCl$ $PG_5 (Г = F, Cl, Br, I)$ (As аналогично) $SbF_5, SbCl_5$ $Э_2S_3, M_3^I AsSb_3$ (Sb анало- гично) $Э_2S_5, M_3^I AsS_4$ (Sb анало- гично) $K[Sb(OH)_2 (C_4H_2O_6)]$	$BiCl_3, [BiГ_4]^-$ (где $Г =$ $= Cl^-, Br^-, I^-$) Bi_2S_3

Продукты взаимодействия элементов VA группы с водородом ($ЭH_3$) не проявляют кислотных свойств. Устойчивость водородных соединений с увеличением атомной массы элемента резко падает. Оксиды элементов в степени окисления +5 имеют характер кислот. В кислых водных растворах мышьяк, сурьма и особенно висмут могут существовать в виде ионов $As^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}$; соответствующие этим ионам соли в воде подвергаются гидролитическому расщеплению:



Сульфиды P, As и Sb способны растворяться в сульфидных щелочных металлов.

АЗОТ

Энергетическая диаграмма молекулы N_2 приведена на рис. 17.8; N_2 — самая прочная из двухатомных молекул. Атомы в молекуле объединены тройной связью. Энергия диссоциации N_2 940 кДж/моль. Даже при 3300 К она диссоциирует всего на 0,1%. Азот плавится при 63 К, кипит при 77,2 К. Его растворимость в воде мала (2 об.% при 298 К).

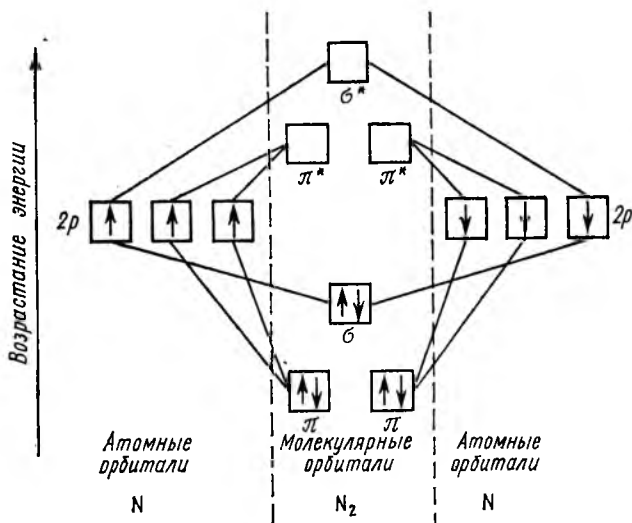
Из-за высокой прочности молекулы азот в химическом отношении инертный газ. В обычных условиях взаимодействует лишь с литием с образованием нитрида Li_3N ; при 600 К это взаимодействие протекает энергично. С другими металлами он реагирует только при очень высокой температуре.

Важнейшими бинарными производными азота являются аммиак NH_3 , оксиды и нитриды. Практически все оксиды азота — эндотермические соединения; $\Delta H_{обр}$ (кДж/моль) оксидов азота приведены ниже:

N_2O	NO	NO_2	N_2O_5
81,55	90,37	33,85	-41,8

Солеобразными являются лишь оксиды N (III) и N (V).

Нитриды *s*- и *p*-элементов либо ионные соединения (Li, Mg, Ca, Ba, Sr), либо ковалентные. К последним относятся, например, нитрид бора (BN), нитрид кремния (SiN). Ковалентные нитриды *s*- и *p*-элементов характеризуются повышенной стойкостью к агрессивным средам. Солеобразные нитриды легко гидролизуются с выделением аммиака.

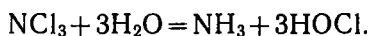


17.8. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей N_2

Нитриды переходных *d*-элементов — металлоподобные соединения, в которых наряду со связью металл — азот существуют связи металл — металл.

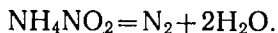
Галогениды азота NG_3 в целом весьма непрочные соединения (NCl_3 и NI_3 — легко взрываются). Достаточной прочностью характеризуется NF_3 .

Ниже приведены реакции взаимодействия NF_3 и NCl_3 с водой, из которых следует, что азот в NF_3 поляризован положительно, а в NCl_3 — отрицательно:

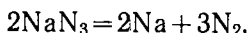


Основной и доступной формой существования элемента азота в природе является атмосферный азот (~78 мас. % воздуха). В виде сложных органических производных азот входит в состав живых организмов. Природные залежи чилийской селитры $NaNO_3$ также имеют органическое происхождение (из морских водорослей).

В технике азот, как и кислород, получают фракционированной перегонкой жидкого воздуха. В лабораторных условиях его получают по реакции

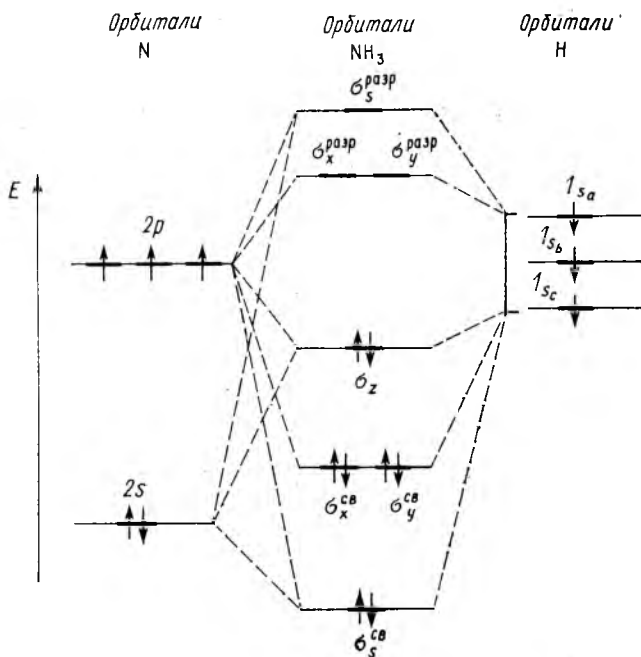


Спектрально чистый азот можно получить из азида натрия:



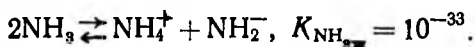
СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Степень окисления —3. Аммиак; молекула NH_3 имеет форму тригональной пирамиды: $\angle \text{HNH} = 107^\circ$, ее дипольный момент равен $1,46D$. Согласно теории валентных связей (ВС) атом азота в NH_3 находится в состоянии sp^3 -гибридизации; связующими являются три гибридные орбитали, четвертая — несвязующей. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей NH_3 приведена на рис. 17.9.

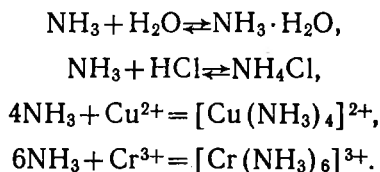


17.9. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей NH_3

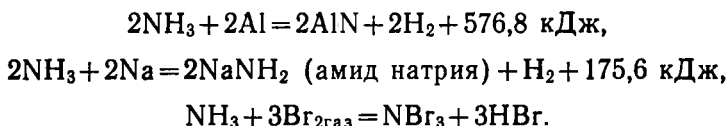
Газообразный аммиак легко сжижается; его $T_{\text{пл}} = 195,2 \text{ K}$, $T_{\text{кип}} = 239,6 \text{ K}$. Жидкий аммиак диссоциирует по реакции



Жидкий аммиак — сильный ионизирующий растворитель (например, растворимый в нем сероводород проявляет свойства сильной кислоты). Из-за наличия свободной пары электронов аммиак легко вступает в реакции присоединения:

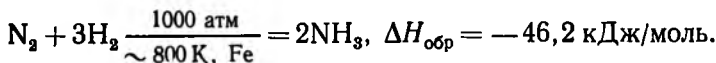


В молекуле NH_3 водород можно заместить как на металл, так и на металлоид:



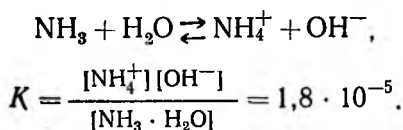
Галогениды азота — непрочные соединения, NI_3 взрывается. На воздухе аммиак не горит, с кислородом в отсутствии катализатора окисляется до N_2 , а в присутствии Pt — до NO.

В технике аммиак получают при непосредственном взаимодействии азота с водородом:



В лабораторных условиях его получают при действии щелочей на соли аммония.

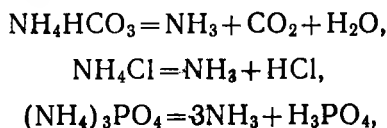
Гидрат аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — слабое основание, диссоциирующее по уравнению

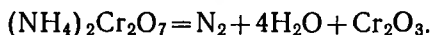
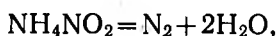
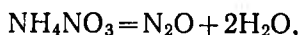


Соли аммония NH_4X в воде, как правило, хорошо растворимы и подвергаются гидролизу:



Все соли аммония при нагревании разлагаются либо с выделением аммиака, либо с выделением продуктов его окисления (если кислота — окислитель). Например:





Важнейшими производными аммиака являются: NH_4Cl (нашатырь) — применяется в паяльном деле, NH_4NO_3 — для получения взрывчатых веществ и как удобрение, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — как удобрение.

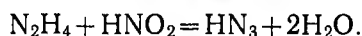
Степень окисления —2. Гидразин N_2H_4 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right)$.

Безводный гидразин — полярная дымящая жидкость с температурой кипения 387 К. Несмотря на эндотермичность, молекула N_2H_4 ($\Delta H = 50,2$ кДж/моль) достаточно устойчива. При растворении в воде гидразин дает гидраты $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Известны соли гидразина — соли гидразония, например $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$.

При взаимодействии гидразина с кислородом выделяется большое количество тепла:



При взаимодействии гидразина с HNO_2 можно получить азотистоводородную кислоту HN_3 ($\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$):



HN_3 — непрочная жидкость; ее соли (азиды) также непрочные соединения (азиды меди и ртути взрываются при комнатной температуре).

При взаимодействии с водой гидразин образует гидраты $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Известны соответствующие гидратам соли гидразина, например $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Гидразин и его производные — сильные восстановители.

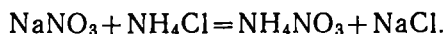
Степень окисления —1. Гидроксиламин NH_2OH — производное NH_3 , в молекуле которого один водород замещен на OH^- . Гидроксиламин — твердое вещество ($T_{\text{пл}} = 306$ К), при растворении в воде дает гидрат гидроксиламина $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соли гидроксиламина (например, $\text{NH}_3(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{NH}_3\text{OH}(\text{HSO}_4)$) используются как восстановители.

КИСЛОРОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЗОТА

Оксиды азота — эндотермические соединения (кроме N_2O_5); вместе с тем все оксиды — прочные соединения. Это связано с наличием в их молекулах прочных кратных связей ($\text{N}=\text{O}$ или $\text{N}=\text{N}$).

Степень окисления +1. Оксид азота (I) N_2O — инертный газ. Молекула N_2O ($\text{N}=\text{N}=\text{O}$) изоэлектронна CO_2 . При обычной температуре N_2O не реагирует даже с галогенами.

Оксид азота (I) получают разложением нитрата аммония ($\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$), который, в свою очередь, можно получить по реакции



Оксид N_2O применяется в медицине для общего наркоза.

Известны соли N (I) состава $\text{M}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ag}$) азотноватистой кислоты $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ($\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$).

Степень окисления +2. Оксид азота (II) NO — парамагнитное вещество. Электрон на разрыхляющей $\pi_{p_y,z}^*$ -орбитали сравнительно легко отщепляется и NO переходит в ион (нитрозоний) NO^+ (табл. 17.18). Известны следующие соли нитрозония:

Т а б л и ц а . 17.18

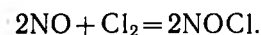
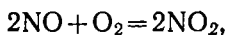
Молекулярные орбитали NO , NO^+ , NO^-

Молекулярные орбитали	NO [$\text{N} \equiv \ddot{\text{O}}$]	NO^+ [$\text{N} \equiv \text{O}]^+$	NO^- [$\text{N} \equiv \ddot{\text{O}}\text{O}]^-$
$\sigma_{p_x}^{\text{разр.}}$	—	—	—
$\pi_{p_y}^{\text{разр.}}$ $\pi_{p_z}^{\text{разр.}}$	\uparrow —	— —	\uparrow \uparrow
$\sigma_{p_x}^{\text{св.}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{p_y}^{\text{св.}}$ $\pi_{p_z}^{\text{св.}}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{разр.}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{св.}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	2,5	3	2
Межъядерное расстояние, нм	0,115	0,106	0,118
Энергия диссоциации, кДж/моль	678	—	—
Сила постоянная связи k , Н/м	1550	2000	1200

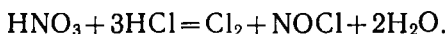
NOHSO_4 , $(\text{NO})_2\text{SiF}_6$, $(\text{NO})_2(\text{PtCl}_6)$. Ион NO^+ образуется при растворении N_2O_3 или N_2O_4 в концентрированной серной кислоте:



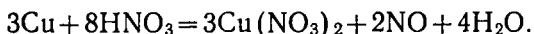
NO — бесцветный газ, в жидкое состояние переходит при 109,3 К. В воде оксид азота (II) плохо растворим (в 1 об. H_2O 0,08 об. NO при 298 К). Для NO характерны реакции присоединения, в частности он легко присоединяет хлор и кислород:



NOCl (нитрозилхлорид) непрочное вещество, разлагается на атомарный хлор и NO, а потому является сильнейшим окислителем. Как промежуточный продукт NOCl образуется в реакции



В промышленности NO получают при каталитическом окислении азота, в лабораторных условиях — растворением меди в азотной кислоте:

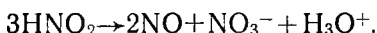


Степень окисления +3. Производные N (III) N_2O_3 , HNO_2 малоустойчивые соединения.

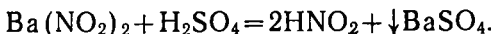
Оксид азота (III) N_2O_3 — неустойчивая жидкость голубого цвета, замерзает при 173 К. Молекула N_2O_3 диспропорционирует по реакции



При растворении в воде N_2O_3 образует азотистую кислоту HNO_2 (см. табл. 17.10) (HNO_2 известна только в растворе); при нагревании она диспропорционирует:



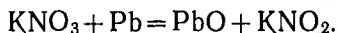
Азотистую кислоту обычно получают по реакции



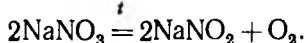
Характерной реакцией азотистой кислоты является



Соли HNO_2 — нитриты — получают при восстановлении нитратов:

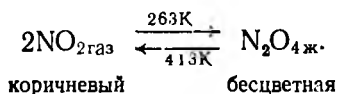


Важнейшей солью HNO_2 является NaNO_2 . Ее получают при прокаливании



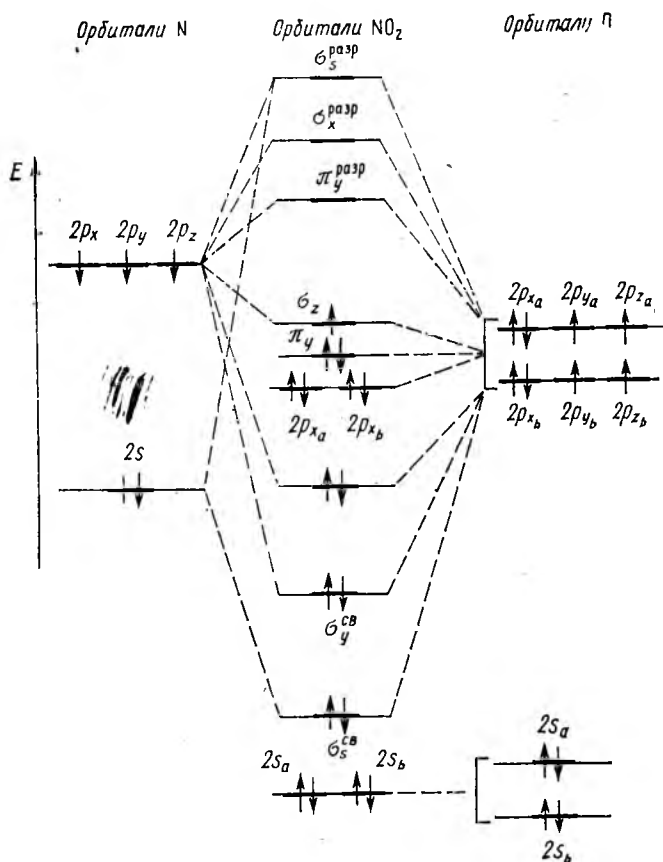
Все соли азотистой кислоты хорошо растворимы в воде; в реакциях проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства. Ион NO_2^- — лиганд некоторых комплексообразователей; в качестве донорного может выступать как атом N, так и атом O.

Степень окисления +4. Оксиды азота (IV) NO_2 и N_2O_4 существуют в виде равновесной смеси



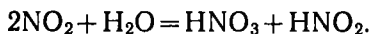
Равновесие сильно зависит от температуры. Молекулярные орбитали NO_2 приведены на рис. 17.10.

Молекула NO_2 при потере одного электрона переходит в ион NO_2^+ (нитрония).

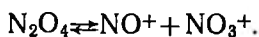


17.10. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей NO_2

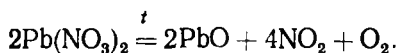
Диоксид азота токсичен; в воде диспропорционирует:



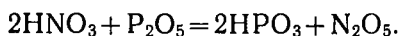
Димер N_2O_4 в жидкой H_2SO_4 ионизирует по реакции



Оксид азота (IV) можно получить при окислении большинства металлов концентрированной HNO_3 , а также при разложении нитратов тяжелых металлов. Например:



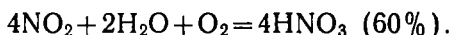
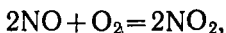
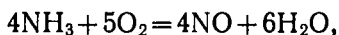
Степень окисления +5. Пентоксид азота N_2O_5 — неустойчивое бесцветное твердое вещество, возгоняющееся при 305,6 К; при этом разлагается на азот и кислород. Получают N_2O_5 по реакции



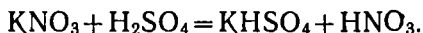
При взаимодействии с водой дает азотную кислоту — один из важнейших продуктов современной химической промышленности.

АЗОТНАЯ КИСЛОТА

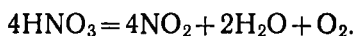
Азотная кислота HNO_3 — бесцветная жидкость ($T_{\text{кип}} = 357 \text{ К}$) с резким запахом. В технике азотную кислоту получают из аммиака:



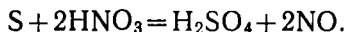
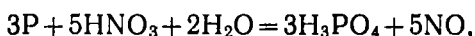
Для получения более концентрированной HNO_3 ее перегоняют с концентрированной H_2SO_4 . В лаборатории HNO_3 получают при воздействии на ее соли — нитраты концентрированной H_2SO_4 (при слабом нагревании), например:



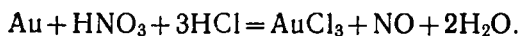
На свету и при нагревании HNO_3 разлагается по реакции



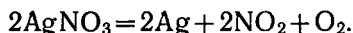
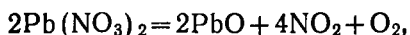
Азотная кислота — сильный окислитель. Электродный потенциал HNO_3 изменяется в широких пределах: от $E = 1,24 \text{ В}$ до $E = 0,80 \text{ В}$. Азотная кислота окисляет фосфор до фосфорной кислоты, серу — до серной:



HNO_3 активно взаимодействует с металлами; степень восстановления при взаимодействии с металлами существенно зависит от активности металла и степени разбавления HNO_3 . Так Zn восстанавливает очень разбавленную HNO_3 до NH_3 , а менее разбавленную — до N_2O . Концентрированная HNO_3 пассивирует Al , Cr и Fe . Золото не взаимодействует с HNO_3 , но оно растворяется в смеси 3 об. HCl + 1 об. HNO_3 по реакции

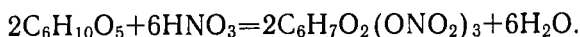
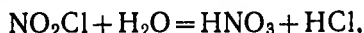
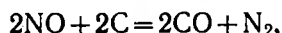
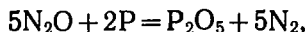
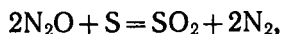
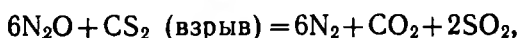
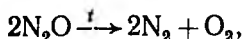
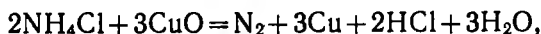
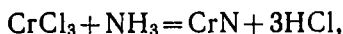
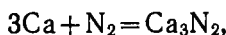


Соли азотной кислоты растворимы в воде; при нагревании разлагаются с выделением кислорода:



Нитраты щелочных металлов обычно называют селитрами: NaNO_3 — чилийская селитра, KNO_3 — калийная селитра. Азотная кислота широко применяется в производстве азотных удобрений, красок, взрывчатых веществ (нитроглицерина, нитроклетчатки и др.).

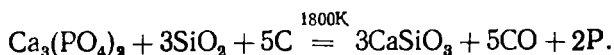
Ниже приведены некоторые дополнительные реакции с участием производных азота:



ФОСФОР

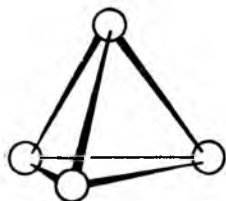
Общие сведения. Фосфор — распространенный элемент. В природе он встречается главным образом в виде апатитов $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{X}=\text{F}$, реже Cl) и фосфоритов, содержащих $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с различными примесями.

Свободный фосфор получают при восстановлении без доступа воздуха фосфата кальция углем в присутствии SiO_2 по суммарному уравнению



Для фосфора известно несколько полиморфных модификаций. Важнейшие из них: белый фосфор ($T_{\text{пл}}=317\text{ K}$, сильный яд, растворим в CS_2), красный фосфор (полимер со структурой гра-

фита, нерастворим в CS_2) и черный фосфор (графитоподобный полупроводник, $T_{пл}=1273$ К; при 843 К черный фосфор легко переходит в красный). Молекулярная решетка белого фосфора построена из тетраэдров P_4 (рис. 17.11), связанных единичными связями. Эти связи легко рвутся, поэтому, в частности, в темноте белый фосфор светится (за счет реакции окисления).

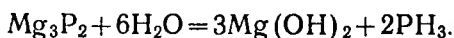


17.11. Структура молекулы белого фосфора (P_4)

В лабораторной практике имеют дело обычно с красным фосфором. Он нерастворим в воде, на воздухе не окисляется, при нагревании улетучивается; при охлаждении его паров образуется белый фосфор.

Фосфор легко соединяется с кислородом, галогенами, серой и большинством металлов. С водородом фосфор не взаимодействует. Аналогичный аммиаку продукт — фосфин

(PH_3) — получают косвенным путем из фосфидов металлов, например:



Соли фосфония PH_4^+ известны лишь для галогеноводородных и хлорной кислот (PH_4ClO_4 , PH_4Cl).

Основным фактором, определяющим различие в химическом поведении азота и фосфора (равно как и остальных элементов VA группы), является, с одной стороны, неспособность фосфора как элемента третьего периода образовывать устойчивые кратные π -связи, с другой — возможность образовывать дополнительные связи за счет валентных атомных d -орбиталей. По этой причине, в частности, кислородные (и некоторые другие) производные фосфора легко образуют полимеры.

Важнейшие производные фосфора

Оксиды и их производные		Галогениды и оксигалогениды	Фосфиды
P (III)	P (V)		
P_2O_3 (P_4O_6) H_3PO_3 , $M_2^I HPO_3$, (фосфиты) $HP(OH)_2 - M_2^I HPO_2$ (гипофосфиты)	P_2O_5 (P_4O_{10}) H_3PO_4 , фосфаты: $M_3^I PO_4$ $M^I H_2 PO_4$, $M_2^I HPO_4$ $M_3^I P_2 O_7$, $(NH)_4 [P(MO_3O_4)_{10}]$	PCl_3 , PCl_5 , $POCl_3$, PBr_3 , PBr_5 , PF_3 , PI_3 , PI_5	Sa_3P_2 разлагается водой; фосфиды тяжелых металлов не растворимы в H_2O и растворимы в кислотах

Из-за стремления фосфора к координационной насыщенности (КЧ-4) атомы водорода в некоторых его кислотах связаны не

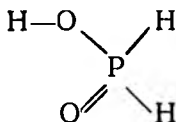
с атомом кислорода, а непосредственно с атомом фосфора. Большинство производных фосфора ядовито (кроме H_3PO_4).

Специфическими соединениями фосфора являются полимерные соединения с чередующимися одинарными и двойными связями $(-\text{P}-\text{N}=\text{P}-)_n$ — фосфазены, в том числе неорганический полимер состава $(\text{N}=\text{PCl}_2)_3$.

Для фосфора характерны также ковалентные связи $-\text{P}-\text{S}-$ $-\text{P}-$ (и связи $\text{P}=\text{S}$). Они имеют место в сульфидах фосфора таких, как P_4S_7 , P_4S_5 (последний используется для изготовления спичек). Сульфиды состава P_2S_3 и P_2S_5 по структуре аналогичны оксидам P_2O_3 и P_2O_5 . Важнейшими галогенидами фосфора являются хлориды PCl_3 и PCl_5 . Они жадно поглощают воду, дымят на воздухе, при растворении в воде образуют кислоты H_3PO_3 и H_3PO_4 соответственно.

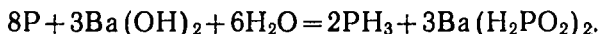
КИСЛОРОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРА

Степень окисления +1. Фосфорноватистая кислота (H_3PO_2) имеет два несвязанных с кислородом атома водорода:



Производные этой кислоты — сильнейшие восстановители.

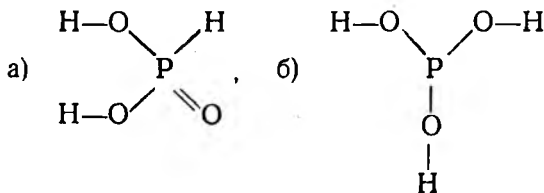
H_3PO_2 получают действием H_2SO_4 на гипофосфит $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Последний получают по реакции



Все соли фосфорноватистой кислоты хорошо растворимы в воде.

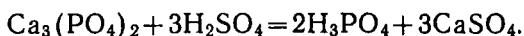
Степень окисления +3 и +5. Оксиды P_2O_3 и P_2O_5 существуют в виде полимеров. Это твердые летучие вещества. При их растворении в воде образуются кислоты H_3PO_3 и H_3PO_4 .

Фосфористая кислота H_3PO_3 ; строение молекулы можно выразить следующими структурными формулами:

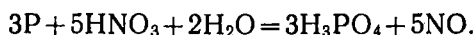


Кислоте отвечает форма (а), по силе фосфористая кислота приближается к фосфорной (см. табл. 17.10). Соли фосфористой кислоты (фосфиты) производятся от обеих форм. Большинство фосфитов нерастворимо в воде (кроме фосфитов Na , K и Ca).

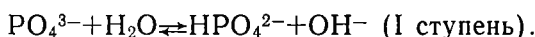
H_3PO_4 — фосфорная кислота. В промышленности H_3PO_4 получают либо из оксида фосфора (V), образующегося при сжигании фосфора на воздухе (техническая фосфорная кислота), либо по реакции



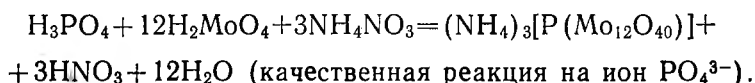
В лаборатории фосфорную кислоту получают окислением элементарного фосфора азотной кислотой:



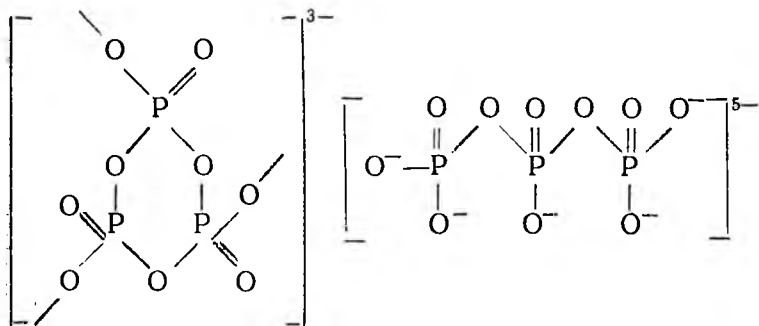
Фосфорная кислота — белое кристаллическое, очень гигроскопическое вещество. В продажу поступает в виде раствора (83—98%). В отличие от HNO_3 фосфорная кислота не обладает окислительным действием. Соли фосфорной кислоты — бесцветные вещества. Дигидрофосфаты $\text{M}^1\text{H}_2\text{PO}_4$ растворимы в воде; все остальные соли фосфорной кислоты, кроме фосфатов щелочных металлов, нерастворимы в воде. Растворимые в воде фосфаты подвергаются гидролизу (без учета гидратации):



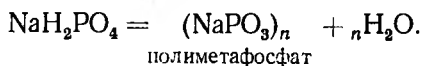
Фосфорная кислота с рядом кислот (например, H_2WO_4 , H_2MoO_4) дает гетерополиоксоанионы:



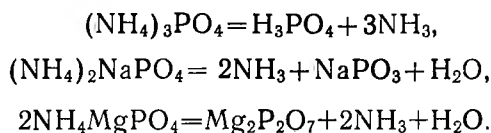
Ионы PO_4^{3-} обладают способностью образовывать посредством кислородных мостиков полимерные анионы циклического или линейного строения. Циклические полифосфаты в соответствии с формулой $\text{M}(\text{PO}_3)_n$ называют метафосфатами, а линейные в соответствии с находящимся в их структуре концевым фрагментом состава PO_4 — полифосфатами.



Кислые фосфаты при нагревании дегидратируются, например:



Фосфаты иона NH_4^+ с фосфатами щелочных и щелочноземельных металлов образуют двойные соли: $(\text{NH}_4)_2\text{NaPO}_4$, NH_4MgPO_4 , NH_4CaPO_4 . При нагревании фосфаты разлагаются. Состав продуктов разложения зависит от соли, например:



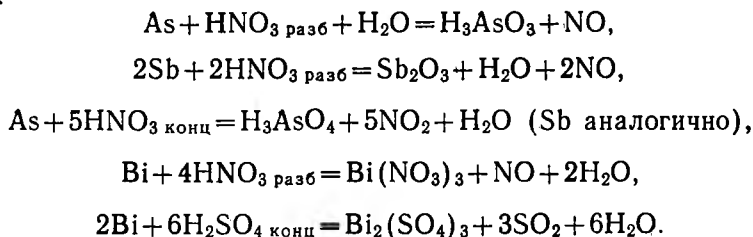
Важнейшим потребителем фосфатов является сельское хозяйство:



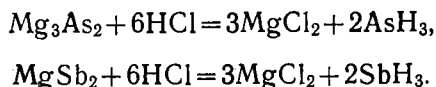
МЫШЬЯК. СУРЬМА. ВИСМУТ

Для элементов As, Sb, Bi характерны степени окисления +3 и +5. В парообразном состоянии их молекулы, как и у фосфора, состоят из 4 атомов. Висмут — металл, для твердых As и Sb характерны две полиморфные модификации: одна неметаллическая, другая металлическая (наиболее устойчивой является последняя). От типичных металлов As, Sb и Bi отличается высокая хрупкость. Важнейшими соединениями As, Sb, Bi являются галогениды, сульфиды и оксиды.

Все металлы растворяются в кислотах, являющихся окислителями:



Со щелочами они не взаимодействуют. Так же, как и фосфор, они не взаимодействуют с водородом. Их соединения с водородом получают косвенным путем:



Устойчивость соединений с водородом в ряду P—Bi резко падает (табл. 17.19).

AsH_3 и SbH_3 — ядовитые газы с чесночным запахом. Свойства BiH_3 из-за нестабильности изучены мало. Соединения с металлами, аналогичные фосфидам, малохарактерны; получены лишь соединения Mg_3As_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_2Bi_3 и Ca_3As_2 . Сурьма (особенно Bi) с металлами дает преимущественно сплавы.

Сравнительная характеристика ЭН₃ (Э=N, P, As, Sb)

Свойство	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
T _{пл.} , К	195	139	157	185
T _{кип.} , К	240	185	211	255
ΔH _{обр.} , кДж/моль	-46,2	9,6	67,0	144,6

КИСЛОРОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Степень окисления +3 и +5. As₂O₃ — твердое вещество, растворимое в воде. Sb₂O₃ и Bi₂O₃ в воде нерастворимы.

Все оксиды можно получать прямым взаимодействием простых веществ с кислородом: Sb₂O₃ получают также окислением сурьмы с разбавленной HNO₃, а Bi₂O₃ — термическим разложением Bi(NO₃)₃.

ΔH⁰_{обр., 298} As₂O₃, Sb₂O₃, Bi₂O₃ равны соответственно —653, —699, —578 кДж/моль.

Отвечающие оксидам гидроксиды Э(OH)₃ — амфотерные соединения: у As(OH)₃ преобладает кислотная функция, а у Bi(OH)₃ — основная; Sb(OH)₃ и Bi(OH)₃ нерастворимы в воде.

Для As(III) соли кислородных кислот неизвестны. Практически неизвестны они и для Sb³⁺ (кроме Sb₂(SO₄)₃). Важнейшей солью Bi³⁺ является Bi(NO₃)₃·5H₂O.

От кислотной функции As(OH)₃ и Sb(OH)₃ известны два типа солей M^IЭO₂ и M³^IЭO₂. Мышьяковистая кислота H₃AsO₃ известна только в растворе. H₃SbO₃ — сурьмянистая кислота и Bi(OH)₃ — гидроксид висмута — белые нерастворимые в воде хлопьевидные осадки. Для обоих элементов характерны продукты обезвоживания SbOOH и BiOOH.

As₂O₅ — кислотный оксид, Sb₂O₅ — амфотерный. Оба оксида получают обезвоживанием их гидратов. Оксид Bi(V) неизвестен.

Кислоты и производные оксида As₂O₅ подобны фосфорным. Простейшие формы кислот: H₃AsO₃ (метамышьяковистая), H₃AsO₄ (мышьяковая). H₃AsO₄ хорошо растворима и по силе близка к H₃PO₄.

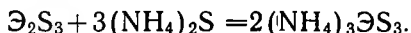
Для Sb₂O₅ (в воде почти нерастворим) определенной гидратной формы неизвестно. Ее записывают в виде xSb₂O₅·yH₂O. Форму H₃SbO₄ называют сурьмяной кислотой. Соли производятся обычно от гексагидрососурьмяной кислоты HSb(OH)₆.

При действии сильных окислителей на производные Bi³⁺ можно получить производные Bi(V):



Все галогениды мышьяка похожи на галогениды фосфора. Типичный кислотный характер имеют галогениды Sb(V) и Bi(V) (известен только BiF₅).

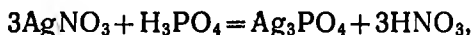
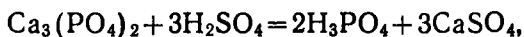
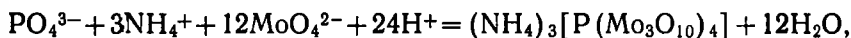
Галогениды Sb(III) и Bi(III) преимущественно полярные соединения (BiF₅ — солеподобное соединение). Все сульфиды окрашены: As₂S₃ и As₂S₅ — ярко-желтого цвета, Sb₂S₃ и Sb₂S₅ — оранжевого, Bi₂S₃ — черно-бурого. Сульфиды As(III) и Sb(III) преимущественно кислотные соединения, все нерастворимы в воде, легко растворяются в щелочах и в сульфиде аммония с образованием тиосолей



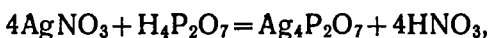
As₂S₅, Sb₂S₅ — типичные кислотные соединения; для них также известны тиосоединения, например (NH₄)₃SbS₄. Тиокислоты H₃ЭS₃ и H₃ЭS₄ неизвестны. При действии на тиосоли кислот выделяются соответствующий сульфид и H₂S.

Производные Bi(V) — сильные окислители, а As(III) — восстановители. Реакции с участием производных элементов VA группы: фосфора, сурьмы, висмута приведены ниже.

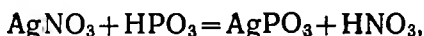
Фосфор



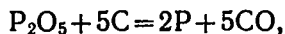
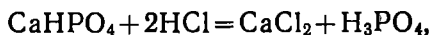
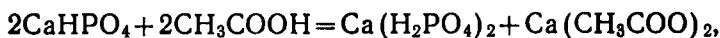
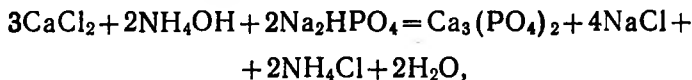
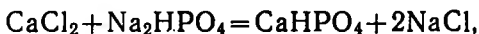
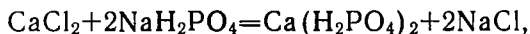
желт.

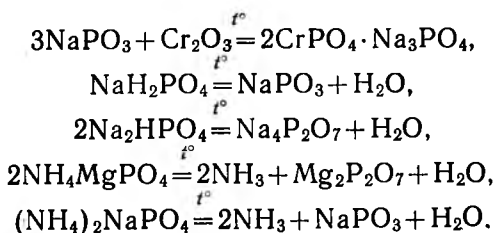


белый,
не сверт. белок

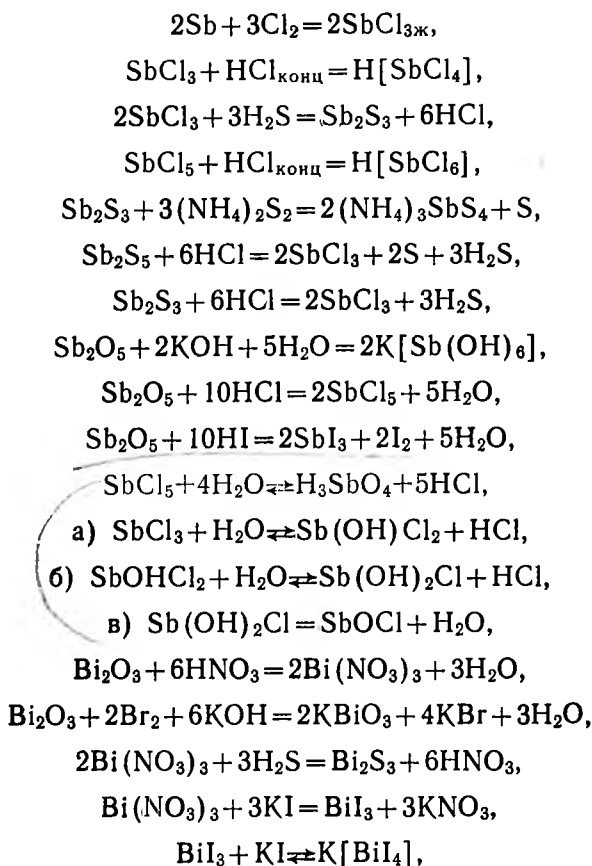


белый,
сверт. белок



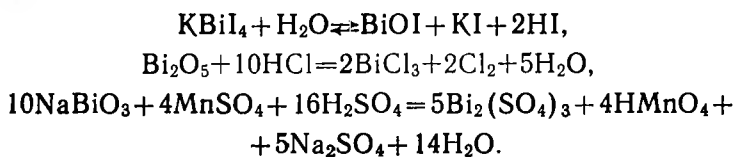


Сурьма. Висмут



насыщ.

p-p



Для химии азота характерны разнообразие степеней окисления от -1 до $+5$, разнообразие оксидов, несмотря на их эндотермичность (кроме N_2O_5), ковалентный характер бинарных соединений. Важнейшими производными азота являются аммиак и азотная кислота. Для фосфора, мышьяка и сурьмы характерными степенями окисления являются $+3$ и $+5$. Висмут образует в основном соединения $Bi(III)$.

Соединения фосфора по типам и природе химической связи (P_2O_3 , P_2O_5 , PF_3 , P_4S_3 , Mg_3P_2 и др.) — аналоги соединений азота. Важной особенностью солей фосфорной кислоты является их способность к полимеризации. Химия As, Sb и Bi существенно отличается от химии их легких электронных аналогов. Соединения As(III), Sb(III), Bi(III) — амфотерны. В водных растворах известны оксоионы сурьмы и висмута, простейшая форма которых может быть представлена в виде SbO^+ и BiO^+ .

Сульфиды мышьяка и сурьмы с сульфидами щелочных металлов дают тиосоединения (тиосоли), например $(NH_4)_3SbS_4$, Na_3AsS_3 .

§ 7. IVA ГРУППА. УГЛЕРОД. КРЕМНИЙ. ГЕРМАНИЙ. ОЛОВО. СВИНЕЦ

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Ковалентный радиус, нм	0,077	0,118	0,122	0,141	0,147
Ионный радиус, нм	0,016	0,040	0,053	0,069	0,119
	(+4)	(+4)	(+4)	(+4)	(+2)
Энергия ионизации, эВ	11,26	8,15	7,9	7,34	7,42
Сродство к электрону, эВ	1,27	1,36	1,74	1,03	1,03
$T_{пл}$, К	4023	1693	1210	504,9	600,4
$T_{кип}$, К	4473	3573	3123	2893	2018
Плотность, г/см ³	2,26	2,33	5,32	7,29	11,34
Твердость по шкале Мооса	10	7	6	—	—
Электроотрицательность	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Степень окисления	$-2, 2, 4$	$-4, 2, 4$	2,4	2,4	2,4
Содержание в земной коре, мас. %	$9 \cdot 10^{-2}$	16,7	$7 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Общие сведения. В IVA группу входят элементы: C, Si, Ge, Sn, Pb. Углерод не принадлежит к числу очень распространенных элементов. Несмотря на это, значение его огромно. Углерод — основа жизни на земле. Он входит в состав весьма распространенных в природе карбонатов (Ca, Zn, Mg, Fe и др.), в атмосфере существует в виде CO_2 , встречается в виде природных углей (аморфного графита), нефти и природного газа, а также простых веществ (алмаза, графита).

Кремний по распространенности в земной коре занимает второе место (после кислорода). Если углерод — основа жизни, то кремний — основа земной коры. Он встречается в громадном многообразии силикатов и алюмосиликатов, песка. Германий, олово, свинец достаточно редкие элементы. Олово встречается в основном в виде минерала касситерита SnO_2 , а также в качестве примеси в гранитах, песках и глинах, свинец — в виде минерала галенита PbS . Уголь, кремний, олово и свинец известны с древности. Германий был открыт в 1886 г. (предсказан Д. И. Менделеевым в 1871 г.). Германий — рассеянный элемент: небольшое количество его получают при переработке цинковых руд.

Аморфный уголь (сажа) черного цвета, а аморфный кремний — порошок бурого цвета. Последний легко получить в кристаллическом состоянии в виде серых твердых, но довольно хрупких кристаллов. Кристаллический кремний — полупроводник.

Устойчивая при обычной температуре модификация углерода — графит — представляет собой непрозрачную, серую жирную массу. Алмаз — самое твердое вещество на земле — бесцветен и прозрачен. Кристаллические структуры графита и алмаза приведены на рис. 17.12. Важными сортами аморфного угля являются кокс и древесный уголь.

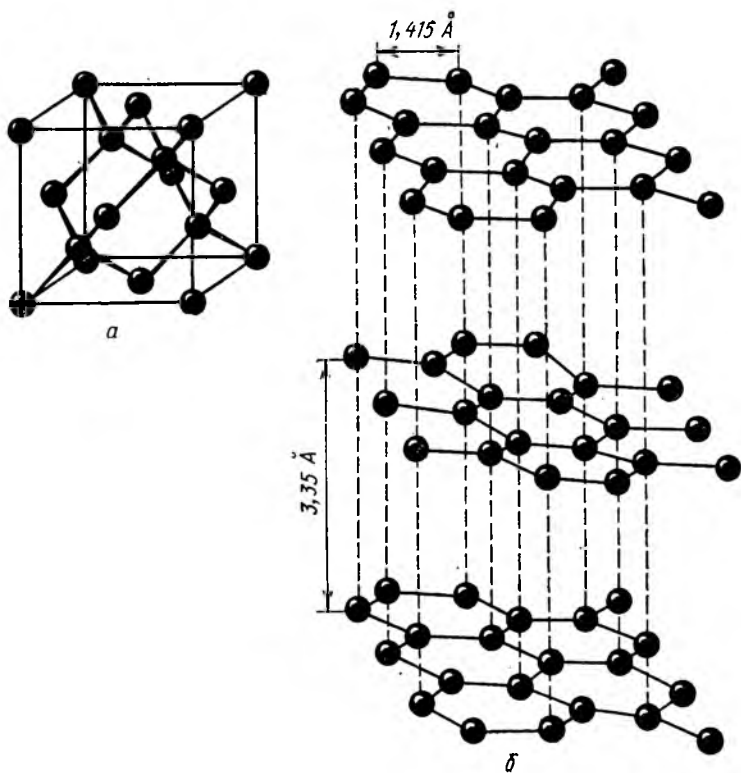
Ge, Sn, Pb — амфотерные элементы.

Германий, как и кремний, полупроводник, имеет алмазоподобную решетку, по внешнему виду типичный металл серебристо-белого цвета. Олово имеет модификации: белая β -модификация (устойчива выше 286,2 К) — серебристо-белый металл; серая α -модификация («серое олово») имеет алмазоподобную решетку. Свинец — темно-серый металл. Наиболее характерные производные элементов IVA группы приведены ниже:

Гидриды	Оксиды	Сульфиды	Хлориды	Комплексные соединения
CH_4	CO, CO_2	CS, CS_2	CCl_4	
SiH_4	$\text{SiO}_2, (\text{SiO}$ в парах)	SiS, SiS_2	SiCl_4	$\text{H}_2 [\text{SiF}_6], \text{K}_2 [\text{SiF}_6],$ $\text{M}_4^I [\text{Si} (\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$
GeH_4	GeO_2, GeO	GeS, GeS_2	$\text{GeCl}_4,$ $\text{GeOCl}_2,$ GeCl_2	$\text{H}_2 [\text{GeCl}_6],$ $\text{M}_4^I [\text{Ge} (\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$
SnH_4	SnO_2, SnO	SnS, SnS_2	SnCl_2 SnCl_4	$\text{H}_2 [\text{SnCl}_6],$ $\text{H}_2 [\text{Sn}(\text{OH})_6]$
PbH_4	$\text{PbO}, \text{Pb}_2\text{O}_3,$ $\text{Pb}_3\text{O}_4, \text{PbO}_2$	PbS	$\text{PbCl}_2,$ (PbCl_4)	$\text{H} [\text{PbCl}_3]$

Гидриды известны лишь для элементов в степени окисления +4. В ряду C—Si—Ge—Sn—Pb устойчивость гидридов сильно падает. Гидриды ЭН₄ и особенно GeH₄ похожи на соответствующие гидриды углерода и кремния.

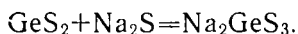
Закономерности в изменении свойств оксидов и гидроксидов с увеличением атомной массы элемента IVA группы аналогичны закономерностям, наблюдаемым у оксидов и гидроксидов элементов VA группы.



17.12. Структура алмаза (а); структура графита (б)

Хлориды состава ЭСl₄, как правило, жидкости; растворимые в воде хлориды ЭСl₄ гидролизуются нацело. В ряду F—Cl—Br—I устойчивость галогенидов элементов в степени окисления +4 падает (PbI₄ и PbBr₄ — неизвестны).

Сульфиды элементов в степени окисления +4 — твердые вещества. Сульфиды GeS₂ и SnS₂ с сульфид-ионами щелочных металлов дают тиосоли



Об изменении устойчивости оксидов, хлоридов и сульфидов в ряду $C-Si-Ge-Sn-Pb$ можно судить по данным таб. 17.19. Как видно из этой таблицы, энтальпии образования оксидов в ряду $C-Si-Ge-Sn-Pb$ изменяются явно не монотонно. Наблюдаемая немонотонность в изменении энтальпии образования связана с явлением вторичной периодичности. Как и у элементов других главных групп, с повышением атомной массы элемента тенденция к образованию устойчивых соединений в высшей степени окисления (IV) падает, а в низшей (II) — возрастает. Энтальпии образования наиболее характерных производных элементов IVA группы приведены в табл. 17.20.

Таблица 17.20

Энтальпии образования соединений IV A группы
($-\Delta H_{обр}$, кДж/моль)

Элемент	Оксиды		Галогениды		Сульфиды	
	$ЭO_2$	$ЭO$	$ЭCl_4$	$ЭCl_2$	$ЭS_2$	$ЭS$
C	393,0	110,0	108,7	—	65,2	54,3
Si	910,0	—	643,7	—	142,1	—
Ge	584,1	96,1	528,4	—	—	—
Sn	580,0	281,0	535,0	338,5	155,5	—
Pb	276,3	219,0	—	358,0	—	94,2

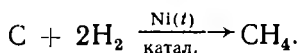
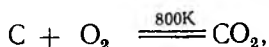
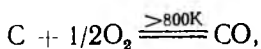
ПОЛУЧЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Кремний и германий получают восстановлением оксидов углеродом; для получения в особо чистом состоянии после восстановления вещества переводят в тетрахлориды и снова восстанавливают (водородом). Затем сплавляют в слитки и подвергают очистке методом зонной плавки. Слиток металла нагревают с одного конца так, чтобы в нем образовалась зона расплавленного металла. При перемещении зоны к другому концу слитка примесь, растворяясь в расплавленном металле лучше, чем в твердом, выводится, и тем самым металл очищается.

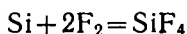
Олово и свинец получают восстановлением оксидов или сульфидов углеродом. Для получения чистых металлов их растворяют в кислотах, а растворы подвергают электролизу.

Углерод инертен, но при очень высокой температуре (в аморфном состоянии) взаимодействует с большинством металлов с образованием твердых растворов или карбидов (CaC_2 , Fe_3C и т. д.), а также со многими металлоидами, например:

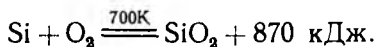




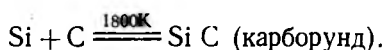
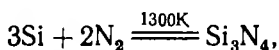
Кремний более реакционноспособен. С фтором он реагирует уже при обычной температуре:



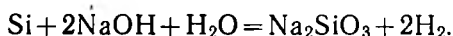
У кремния очень большое сродство также и к кислороду:



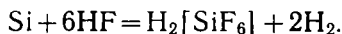
Реакция с хлором и серой протекает около 500 К. При очень высокой температуре кремний взаимодействует с азотом и углеродом:



С водородом кремний непосредственно не взаимодействует. Кремний растворяется в щелочах:

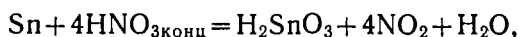
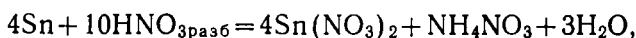
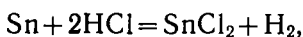


Кислоты, кроме плавиковой, на него не действуют. С HF идет реакция



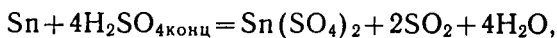
В обычных условиях Ge, Sn и Pb устойчивы по отношению к кислороду воздуха и воде. При нагревании они легко взаимодействуют с большинством металлоидов; в случае германия и олова образуются соединения элементов в степени окисления +4, а в случае свинца, как правило, +2.

В ряду напряжений Sn и Pb находятся до водорода, а Ge — после водорода. Отношение этих металлов к кислотам и щелочам иллюстрируется реакциями:

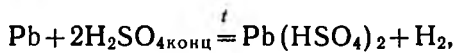


β-оловянная

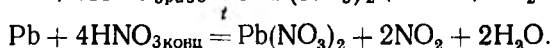
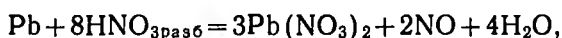
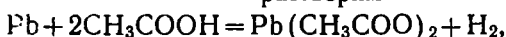
(о получении α-оловянной кислоты H_4SnO_4 см. ниже),



$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ — не идет (PbSO_4 нерастворим),

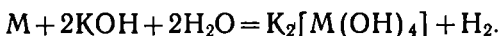


растворим

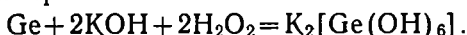


(на холоде Pb пассивируется HNO_3)

Sn и Pb взаимодействуют со щелочами;



Для растворения германия в щелочах необходима окислительная среда, например



Углерод в составе различных углей, нефти, природных (в основном CH_4), а также искусственно полученных газов — важнейшая топливная база нашей планеты (табл. 17.21). Важнейшими

Таблица 17.21

Твердое топливо и его теплотворная способность

Вид топлива	Состав мас. %				Теплотворная способность, кДж/кг
	С	Н	О	Н	
Древесный уголь	50	6,0	43	1	19228
Торф	59	6,0	33	2	22572
Бурый уголь	69	5,5	24	1,5	28006
Каменный уголь	82	4,3	12	1,7	35112
Антрацит	95	2,2	20	0,8	33858
Горючие сланцы	75	9,0	15,7	0,8	33858

газообразными искусственно полученными топливами являются водяной (44 мас. % CO_2 , 45% H_2 , 5% CO_2 , 6% N_2) и генераторный (25% CO , 70% N_2 , 4% CO_2) газы. Последний получают при неполном сгорании каменного угля в специальных печах (генераторах). Водяной газ получают при пропускании водяных паров и воздуха через раскаленный уголь.

Графит широко используется для изготовления тиглей. Стержни из графита применяются как электроды. Много графита идет на производство карандашей. Алмаз используется в ювелирной промышленности. Технический алмаз (с примесями) используется как абразивный материал. Углерод и кремний применяются для производства различных сортов чугуна. В металлургии углерод используется как восстановитель, а кремний из-за большого сродства к кислороду — как раскислитель. Кристаллические кремний и германий в особо чистом состоянии (не более 10^{-9} ат. % примеси) используются как полупроводники в различных устройствах

и приборах, в том числе в качестве транзисторов и термисторов (приборов для очень тонких измерений температур), а также в фотоэлементах, работа которых основана на способности полупроводника при освещении проводить ток.

Олово и свинец используются в металлургии для производства цветных металлов.

Соединения свинца $PbCrO_4$, $(PbOH)_2CO_3$, Pb_3O_4 находят применение для изготовления красок. Хлориды $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$ применяются в препаративной органической химии для получения элементоорганических соединений. CCl_4 и CS_2 используются как растворители.

УГЛЕРОД

Для углерода характерны прочные ковалентные связи между собственными атомами (C—C) и с атомом водорода (C—H) (см. табл. 17.23), что нашло отражение в обилии органических соединений (несколько сот миллионов). Кроме прочных связей C—H, C—C в различных классах органических и неорганических соединений, широко представлены связи углерода с азотом, серой, кислородом, галогенами, металлами (см. табл. 17.23). Столь высокие возможности образования связей обусловлены малыми размерами атома углерода, позволяющими его валентным орбиталям $2s^2$, $2p^2$ максимально перекрываться. Важнейшие неорганические соединения углерода приведены ниже.

Оксиды, кислоты, соли	Галогениды	Азотсодержащие производные	Сульфиды	Карбиды
CO , CO_2 H_2CO_3 , $(HCO_3)^-$ M_2CO_3 , $(M^{II}OH)_2CO_3$, где $M^{II} =$ $= Be, Mg,$ $Zn, Pb, Cu,$ Ni, Co	CF_4 , CCl_4 $CF_2 = CF_2$ $(CF_2)_x$ тефлон	$M^I CN$, $(CN)_2$, $M^I CNO$, $(SCN)_2$, $M^I CNS$, $NH_2 - C \equiv N$, $H - C \equiv N$, $\begin{array}{l} NH_2 \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ NH_2 \end{array}$ комплексные соединения: $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ и др.	CS_2 , CS , H_2CS_3 , K_2CS_3	LaC_2 , CaC_2 , Ag_2C , Al_4C_3 , Fe_3C , CoC , NbC , WC_2 , VC , (B_4C) и др.

Среди неорганических соединений углерода уникальными по составу и строению являются азотсодержащие производные.

В неорганической химии широко представлены производные уксусной CH_3COOH и щавелевой $H_2C_2O_4$ кислот — ацетаты (типа $M^I CH_3COO$) и оксалаты (типа $M_2^I C_2O_4$).

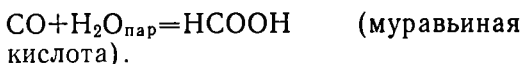
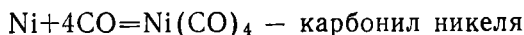
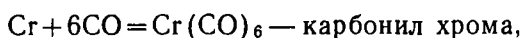
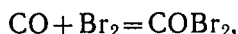
КИСЛОРОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕРОДА

Степень окисления +2. Оксид углерода CO (угарный газ): по строению молекулярных орбиталей (табл. 17.22) CO аналогичен молекуле N₂ (рис. 17.8). Подобно азоту CO обладает высокой энергией диссоциации (1069 кДж/моль), имеет низкую T_{пл} (69 К) и T_{кип} (81,5 К), плохо растворим в воде, инертен в химическом отношении. В реакции CO вступает лишь при высоких температурах, в том числе:

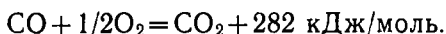
Таблица 17.22

Распределение электронов по орбиталям молекулы CO

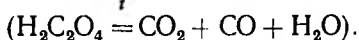
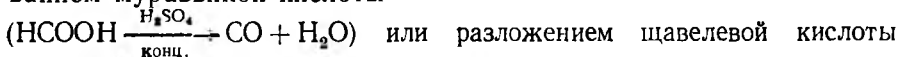
Молекулярные орбитали	CO [C≡O]
$\sigma_x^{\text{разр.}}$	—
$\pi_y^{\text{разр.}} \quad \pi_z^{\text{разр.}}$	— —
$\sigma_x^{\text{св.}}$	↑↓
$\pi_y^{\text{св.}} \quad \pi_z^{\text{св.}}$	↑↓ ↑↓
$\sigma_z^{\text{разр.}}$	↑↓
$\sigma_z^{\text{св.}}$	↑↓



Вместе с тем молекула CO имеет большое сродство к кислороду:



Из-за большого сродства к кислороду оксид углерода (II) используется как восстановитель оксидов многих тяжелых металлов (Fe, Co, Pb и др.). В лаборатории оксид CO получают обезвоживанием муравьиной кислоты



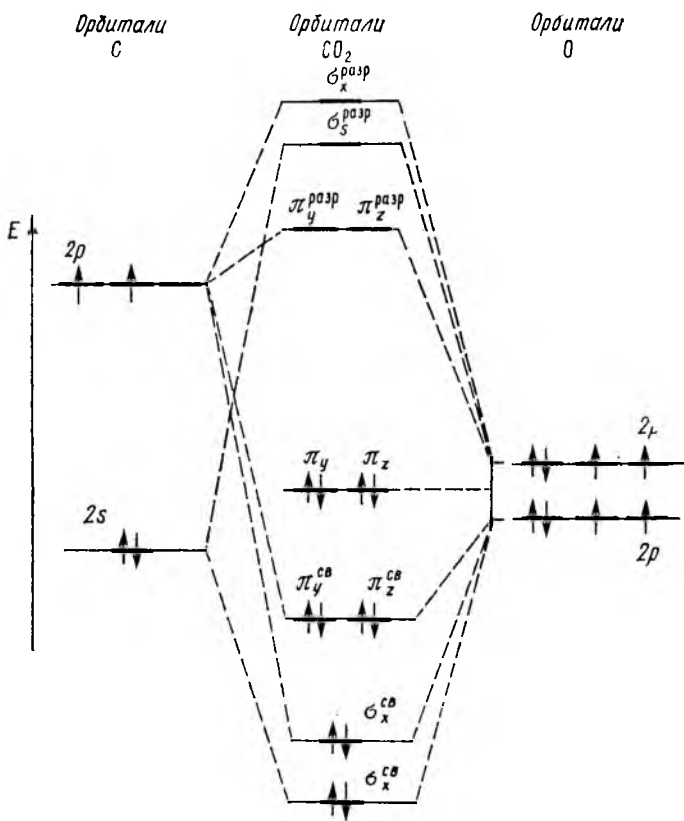
В технике оксид углерода (II) получают восстановлением CO₂ углем (C + CO₂ = 2CO) или окислением метана (2CH₄ + 3O₂ = 4H₂O + 2CO).

Среди производных CO представляют большой теоретический и определенный практический интерес карбонилы металлов (для получения чистых металлов).

Химические связи в карбонилах образуются в основном по донорно-акцепторному механизму за счет свободных орбиталей d-элемента и электронной пары молекулы CO, имеет место также π-перекрывание по дативному механизму (металл → CO). Все карбонилы металлов — диамагнитные вещества, характеризующиеся невысокой прочностью. Как и оксид углерода (II), карбонилы металлов токсичны.

Степень окисления +4. Диоксид углерода CO₂ (углекислый газ). Молекула CO₂ линейна. Энергетическая схема образования

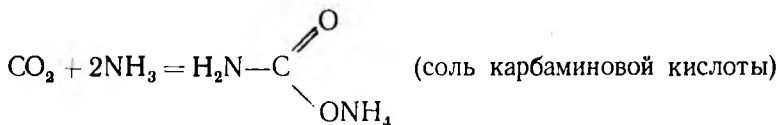
орбиталей молекулы CO_2 приведена на рис. 17.13. Под давлением 60 атм и комнатной температуре оксид углерода (IV) сгущается в бесцветную жидкость. При сильном охлаждении жидкая CO_2 застывает в белую снежоподобную массу, возгоняющуюся при давлении 1 атм и температуре 195 К. Спрессованная твердая масса называется сухим льдом. CO_2 не поддерживает горения. В нем го-



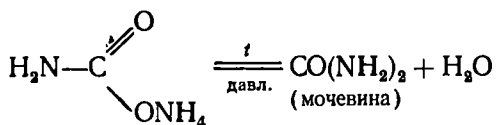
17.13. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей CO_2

рят лишь вещества, у которых сродство к кислороду выше, чем у углерода, например: $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$.

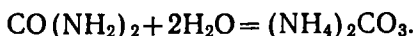
Оксид углерода (IV) может взаимодействовать с аммиаком по реакции



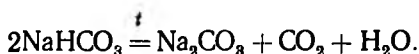
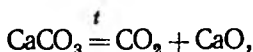
При нагревании этой соли получают ценное удобрение — карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:



Мочевина разлагается водой



В технике оксид CO_2 получают разложением карбоната кальция или гидрокарбоната натрия:

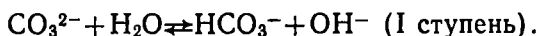


В лабораторных условиях его обычно получают по реакции (в аппарате Киппа)



Важнейшими производными CO_2 являются слабая угольная кислота H_2CO_3 и ее соли: M_2CO_3 и $\text{M}'\text{HCO}_3$ (карбонаты и гидрокарбонаты соответственно).

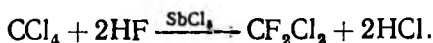
Большинство карбонатов нерастворимо в воде. Растворимые в воде карбонаты подвергаются значительному гидролизу:



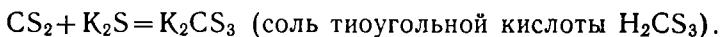
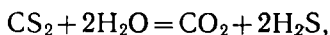
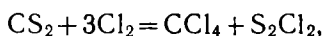
Из-за полного гидролиза из водных растворов нельзя выделить карбонаты Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и др.

Практически важными являются Na_2CO_3 (сода), K_2CO_3 (поташ) и CaCO_3 (мел, мрамор, известняк). Гидрокарбонаты в отличие от карбонатов растворимы в воде. Из гидрокарбонатов практическое применение находит NaHCO_3 (питьевая сода). Важными основными карбонатами являются $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$.

Свойства галогенидов углерода приведены в табл. 17.24. Из галогенидов углерода самое большое значение имеет CCl_4 — бесцветная, достаточно токсичная жидкость. В обычных условиях CCl_4 химически инертен. Его применяют как невоспламеняющийся и негорючий растворитель смол, лаков, жиров, а также для получения фреона CF_2Cl_2 ($T_{\text{кип}} = 303 \text{ K}$):

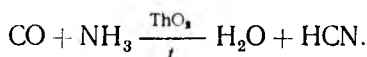


Другой используемый в практике органический растворитель — сероуглерод CS_2 (бесцветная, летучая жидкость с $T_{\text{кип}} = 319 \text{ K}$) — реакционноспособное вещество:

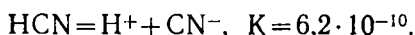


Пары сероуглерода ядовиты.

Азотсодержащие производные углерода. Циановодородная (синильная) кислота $\text{HCN}(\text{H}-\text{C}\equiv\text{N})$ — бесцветная легко подвижная жидкость, кипящая при 299,5 К. При 283 К она затвердевает. HCN и ее производные чрезвычайно ядовиты. HCN можно получить по реакции

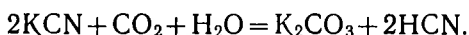


В воде синильная кислота растворяется; при этом она слабо диссоциирует



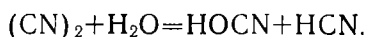
Соли синильной кислоты (цианиды) в некоторых реакциях напоминают хлориды. Например CN^- -ион с ионами Ag^+ дает плохо растворимый в минеральных кислотах белый осадок цианида серебра AgCN . Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде. Из-за гидролиза их растворы пахнут синильной кислотой (запах горького миндаля). Цианиды тяжелых металлов плохо растворимы в воде. CN^- — сильный лиганд, важнейшими комплексными соединениями являются $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Цианиды — непрочные соединения, при длительном воздействии содержащегося в воздухе CO_2 цианиды разлагаются с выде-

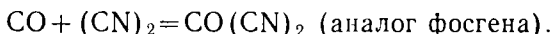


$(\text{CN})_2$ — дициан ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$) — бесцветный ядовитый газ; с водой взаимодействует с образованием циановой (HOCN) и синильной (HCN) кислот:

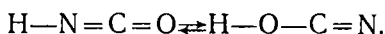
(HCN) кислот:



В этой, как и в реакции, приведенной ниже, $(\text{CN})_2$ похож на галоген:



Циановая кислота известна в двух таутомерных формах:



Изомером является кислота $\text{H}-\text{O}=\text{N}=\text{C}$ (гремучая кислота). Соли HONC взрывают (используются как детонаторы).

Родановодородная кислота HSCN — бесцветная, маслянистая, летучая, легко затвердевающая ($T_{\text{пл}} = 278 \text{ К}$) жидкость. В чистом

состоянии очень неустойчива, при ее разложении выделяется HCN. В отличие от синильной кислоты HSCN достаточно сильная кислота ($K=0,14$). Для HSCN характерно таутомерное равновесие:



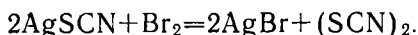
SCN^- — ион кроваво-красного цвета (реактив на ион Fe^{3+}).

Производные от HSCN соли — роданиды — легко получить из цианидов путем присоединения серы:



Большинство роданидов растворимо в воде. Нерастворимы в воде соли Hg, Au, Ag, Cu. Ион SCN^- , как и CN^- , склонен давать комплексы типа $\text{M}_3^1 \text{M}^{11}(\text{SCN})_6$, где $\text{M}^{11}=\text{Cu}$, Mg и некоторые другие.

Диродан $(\text{SCN})_2$ — светло-желтые кристаллы, плавящиеся ~271 К. Получают $(\text{SCN})_2$ по реакции



Из других азотсодержащих соединений следует указать цианамид

$\text{H}_2\text{N}-\text{CN}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{N})$ и его производное — цианамид

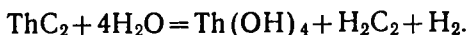
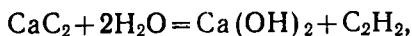
кальция CaCN_2 ($\text{Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$), который используется в качестве удобрения.

КАРБИДЫ МЕТАЛЛОВ

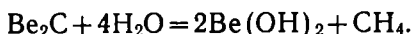
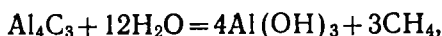
Карбидами называют продукты взаимодействия углерода с металлами, кремнием и бором. Карбиды по растворимости разделяются на два класса: карбиды, растворимые в воде (или в разбавленных кислотах), и карбиды, нерастворимые в воде (или в разбавленных кислотах).

Карбиды, растворимые в воде и разбавленных кислотах.

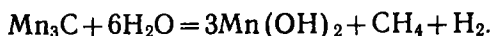
а. Карбиды, при растворении образующие C_2H_2 . К этой группе относятся карбиды металлов первых двух главных групп; близки к ним и карбиды Zn, Cd, La, Ce, Th состава MC_2 (LaC_2 , CeC_2 , ThC_2).



б. Карбиды, при растворении образующие CH_4 , например:

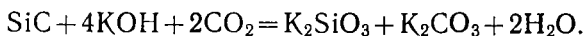


По свойствам к ним близок Mn_3C :



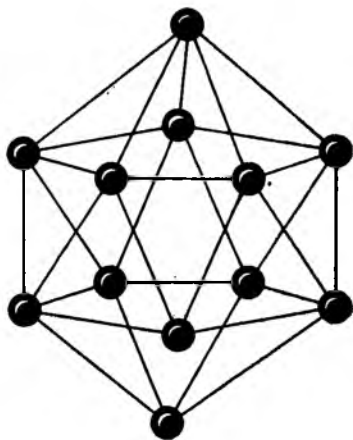
в. Карбиды, при растворении образующие смесь углеводородов и водород. К ним относятся большинство карбидов редкоземельных металлов.

Карбиды, нерастворимые в воде и в разбавленных кислотах. К этой группе относится большинство карбидов переходных металлов (W, Mo, Ta и др.), а также SiC, B₄C. Они растворяются в окислительных средах, например:



Практически важными являются карбиды переходных металлов, а также карбиды кремния SiC и бора B₄C. SiC — карборунд — бесцветные кристаллы с решеткой алмаза, по твердости приближающийся к алмазу (технический SiC за счет примесей имеет темную окраску). SiC очень огнеупорен, теплопроводен и при высокой температуре электропроводен, химически чрезвычайно инертен; его можно разрушить только при сплавлении на воздухе со щелочами.

B₄C — полимер. Решетка карбида бора построена из линейно расположенных трех атомов углерода и групп, содержащих 12 атомов B, расположенных в форме икосаэдра (рис. 17.14); твердость B₄C превышает твердость SiC.



17.14. Икосаэдр B₁₂

СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

Отличие химии кремния от углерода в основном обусловлено большими размерами его атома и возможностью использования свободных 3d-орбиталей. Из-за дополнительного связывания (по донорно-акцепторному механизму) связи кремния с кислородом Si—O—Si и фтором Si—F (табл. 17.23) более прочны, чем у углерода, а из-за большего размера атома Si по сравнению с атомом C связи Si—H и Si—Si менее прочны, чем у углерода. Атомы кремния практически не способны давать цепи. Аналогичный углеводородам гомологический ряд кремневодородов Si_nH_{2n+2} (силаны) получен лишь до состава Si₄H₁₀. Из-за большего размера у атома Si слабо выражена и способность к π-перекрыванию, поэтому не только тройные, но и двойные связи для него малохарактерны.

При взаимодействии кремния с металлами образуются силициды (Ca₂Si, Mg₂Si, BaSi₂, Cr₃Si, CrSi₂ и др.), похожие во многом на карбиды. Силициды не характерны для элементов I группы

(кроме Li). Галогениды кремния (табл. 17.24) более прочные соединения, чем галогениды углерода; вместе с тем водой они разлагаются.

Таблица 17.23

Прочность некоторых связей углерода и кремния

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
C—C	348	Si—Si	222
C—H	414	Si—H	319
C—O	359	Si—O	445
C—F	487	Si—F	567
C—Cl	340	Si—Cl	382
C—Br	285	Si—Br	310
C—I	214	Si—I	235
C—N	206	Si—N	330—350

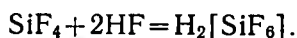
Наиболее прочным галогенидом кремния является SiF₄ (разлагается только под действием электрического разряда), но так же, как и другие галогениды, подвергается гидролизу. При взаи-

Таблица 17.24

Галогениды углерода и кремния

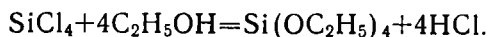
Свойства	CF ₄	CCl ₄	CBr ₄	Cl ₄	SiF ₄	SiCl ₄	SiBr ₄	SiI ₄
T _{пл} , К	89	250	367	447	178	203	278,2	393
T _{кип} , К	145	350	460	—	возгонка	330	425,8	560,5
—ΔH _{обр} , кДж/моль	993,7	102,9	—	—	1612	664	371	28

модействии SiF₄ с HF образуется гексафторокремниевая кислота:

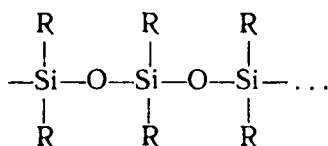


H₂SiF₆ по силе близка к H₂SO₄. Производные этой кислоты — фторосиликаты, как правило, растворимы в воде. Плохо растворимы фторосиликаты щелочных металлов (кроме Li и NH₄). Фторосиликаты используются как ядохимикаты (инсектициды).

Практически важным галогенидом является SiCl₄. Он используется для получения кремнийорганических соединений. Так, SiCl₄ легко взаимодействует со спиртами с образованием эфиров кремниевой кислоты H₂SiO₃:

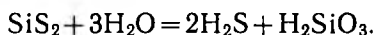


Эфиры кремниевой кислоты, гидролизуясь, образуют силиконы — полимерные вещества цепочечного строения:



(R — органический радикал), которые нашли применение для получения каучуков, масел и смазок.

Сульфид кремния $(\text{SiSi}_2)_n$ — полимерное вещество; при обычной температуре устойчив; разлагается водой:



КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

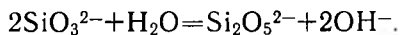
Важнейшим кислородным соединением кремния является диоксид кремния SiO_2 (кремнезем), имеющий несколько кристаллических модификаций.

Низкотемпературная модификация (до 1143 К) называется кварцем. Кварц обладает пьезоэлектрическими свойствами. Природные разновидности кварца: горный хрусталь, топаз, аметист. Разновидностями кремнезема являются халцедон, опал, агат, яшма, песок.

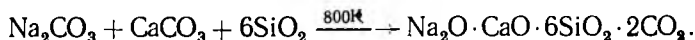
Кремнезем химически стоек; на него действуют лишь фтор, плавиковая кислота и растворы щелочей. Он легко переходит в стеклообразное состояние (кварцевое стекло). Кварцевое стекло хрупко, химически и термически весьма стойко. Отвечающая SiO_2 кремниевая кислота не имеет определенного состава. Обычно кремниевую кислоту записывают в виде $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$. Выделены кремниевые кислоты: H_2SiO_3 ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) — метакремниевая (триоксокремниевая), H_4SiO_4 ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) — ортокремниевая (тетраоксокремниевая), $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) — диметакремниевая.

Кремниевые кислоты — плохо растворимые вещества. В соответствии с менее металлоидным характером кремния по сравнению с углеродом H_2SiO_3 как электролит слабее H_2CO_3 .

Отвечающие кремниевым кислотам соли — силикаты — в воде нерастворимы (кроме силикатов щелочных металлов). Растворимые силикаты гидролизуются по уравнению



Концентрированные растворы растворимых силикатов называют жидким стеклом. Обычное оконное стекло — силикат натрия и кальция — имеет состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Его получают по реакции



Известно большое разнообразие силикатов (точнее, оксисиликатов). В строении оксисиликатов наблюдается определенная закономерность: все состоят из тетраэдров SiO_4 , которые через атом кислорода соединены друг с другом. Наиболее распространенными сочетаниями тетраэдров являются $(\text{Si}_2\text{O}_7^{6-})$, $(\text{Si}_3\text{O}_9^{6-})$, $(\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-})$, $(\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-})$, которые как структурные единицы могут объединяться в цепочки, ленты, сетки и каркасы (рис. 17.15).

Важнейшими природными силикатами являются, например, тальк ($3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$) и асбест ($3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$). Как и для SiO_2 , для силикатов характерно стеклообразное (аморфное) состояние. При управляемой кристаллизации стекла можно получить мелкокристаллическое состояние (ситаллы). Ситаллы характеризуются повышенной прочностью.

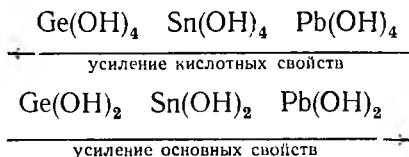
Кроме силикатов в природе широко распространены алюмосиликаты. Алюмосиликаты — каркасные оксисиликаты, в которых часть атомов кремния заменена на трехвалентный Al; например $\text{Na}_{12}[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]_{12}$.

Для кремниевой кислоты характерно коллоидное состояние; при воздействии на ее соли кислот H_2SiO_3 выпадает не сразу. Коллоидные растворы кремниевой кислоты (золи) при определенных условиях (например, при нагревании) можно перевести в прозрачную, однородную студнеобразную массу — гель кремниевой кислоты. Гели — высокомолекулярные соединения с пространственной, весьма рыхлой структурой, образованной молекулами SiO_2 , пустоты которой заполнены молекулами H_2O . При обезвоживании гелей кремниевой кислоты получают силикагель — пористый продукт, обладающий высокой адсорбционной способностью.

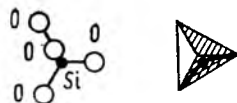
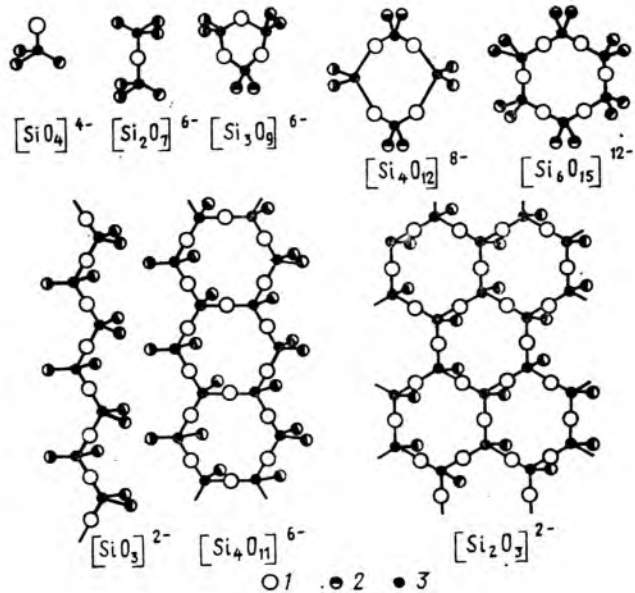
СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА И СВИНЦА

Степени окисления +4 и +2. Все три элемента образуют плохо растворимые в воде амфотерные гидроксиды состава: $\text{Э}(\text{OH})_2$ и $\text{Э}(\text{OH})_4$ (гидрат $\text{Pb}(\text{OH})_4$ не получен).

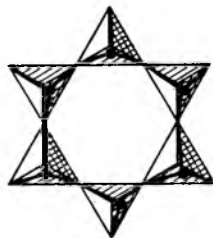
Способность к ионизации по типу основания (кислоты) изменяется в рядах:



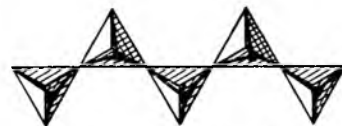
При растворении гидроксидов в щелочах образуется гидроксо соединения $\text{M}_2^+[\text{Э}(\text{OH})_4]$ и $\text{M}^+[\text{Э}(\text{OH})_3]$ для элементов в степени окисления (II), $\text{M}_2^+[\text{Э}(\text{OH})_6]$ для элементов в степени окисления (IV), например $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ — гексагидроксостаннат натрия (негидратированный Na_2SnO_3 — триоксостаннат, или просто стан-



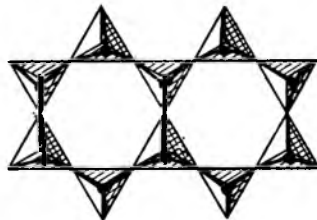
гранат $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$



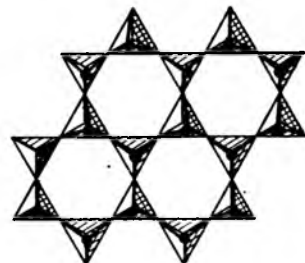
изумруд $Be_3Al_2Si_6O_{18}$



пироксены $CaMg(SiO_3)_2$



асбесты $Mg_6(Si_4O_{11})(OH)_6$



слюда $(K,Na)Al_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$

17.15. Строение силикатов

нат натрия). От основной функции гидратов в растворах существуют ионы Pb^{2+} , а также (в сильно кислых растворах) ионы Sn^{2+} .

Катионы элементов IVA группы подвергаются гидролизу. Из всех соединений элементов в степени окисления +4 наибольшее значение имеют галогениды ЭГ_4 . Они известны для всех элементов (PbI_4 и $PbBr_4$ не получены). По физическим свойствам ЭГ_4 , кроме фторидов олова и свинца, похожи на галогениды кремния, например $SnCl_4$, как и $SiCl_4$, бесцветная жидкость.

Для всех галогенидов характерна способность к присоединению ионов Γ^- с образованием комплексных ионов состава $[\text{ЭCl}_6]^{2+}$, $[\text{Э}(\text{Cl})_3]^-$, $[\text{ЭCl}_4]^{2-}$.

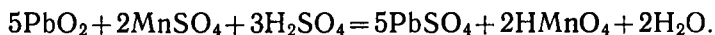
Оксиды элементов германия, олова и свинца окрашены: PbO — желтый, PbO_2 — темно-коричневый, SnO — черный, SnO_2 и GeO_2 — белые, GeO — серый. Заметной растворимостью в воде обладает лишь GeO_2 . При этом образуется существующая только в растворе германиевая кислота H_2GeO_3 . От гидрата $Pb(OH)_4$ (как кислоты) и от гидрата $Pb(OH)_2$ (как основания) производятся два смешанных оксида: Pb_3O_4 — ярко-красного цвета и Pb_2O_3 — оранжевого цвета. Pb_3O_4 ($Pb_2^{IV}Pb^{II}O_4$) можно рассматривать как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты H_4PbO_4 , а Pb_2O_3 ($Pb^{II}Pb^{IV}O_3$) — как свинцовую соль метасвинцовой кислоты H_2PbO_3 .

Соли кислородных кислот характерны лишь для $Pb(II)$. Как правило, они нерастворимы в воде. Растворимы лишь $Pb(NO_3)_2$ и $Pb(CH_3COO)_2$. Сульфиды ЭС и ЭС_2 могут быть получены как из простых веществ, так и при действии H_2S на соответствующие соли. Все сульфиды окрашены:

GeS_2	SnS_2	GeS	SnS	PbS
белый	желтый	буро-красный	бурый	черный

В воде и разбавленных кислотах они нерастворимы (кроме GeS_2). Сульфиды SnS_2 и GeS_2 растворяются в сульфидах щелочных металлов с образованием тиосолей. Водородные соединения ЭН_4 — малопрочные соединения; PbH_4 — не получен.

Для германия производные в степени окисления (II) нехарактерны. Производные $Sn(II)$ — сильные восстановители, а производные $Pb(IV)$ — сильнейшие окислители, например, окисляют Mn^{2+} до MnO_4^- :

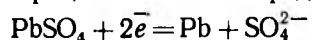


На окислительных свойствах $Pb(IV)$ основана работа применяемого на практике свинцового аккумулятора;

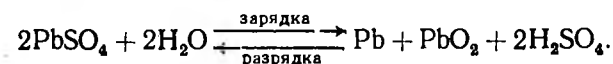
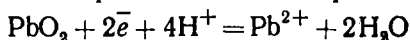
электрохимические процессы в свинцовом аккумуляторе:

Зарядка	Разрядка
Положительный электрод	Положительный электрод
$PbSO_4 - 2\bar{e} + 2H_2O =$	$Pb - 2\bar{e} = Pb^{2+}$
$= PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-}$	

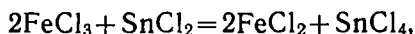
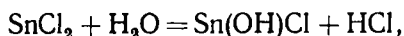
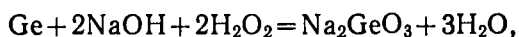
Отрицательный электрод



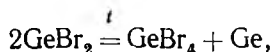
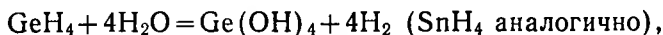
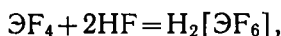
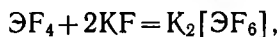
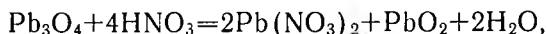
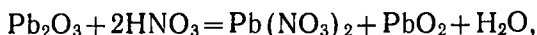
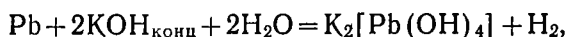
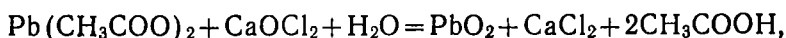
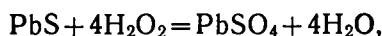
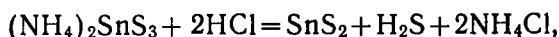
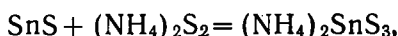
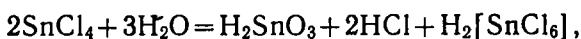
Отрицательный электрод



Ниже приведены реакции с участием производных Ge, Sn, Pb:



$\text{SnCl}_4 + 4\text{NH}_4\text{OH} = \text{H}_4\text{SnO}_4$ (осадок аморфный α -оловянной кислоты) + $4\text{NH}_4\text{Cl}$,



В IVА группе элементов, как ни в одной другой, рассмотренной выше, наглядно проявляется тенденция в изменении свойств от типичных металлоидов С и Si до типичного металла Pb. В соответствии с этим изменяются свойства однотипных соединений в ряду С—Si—Ge—Pb: резкое усиление основных свойств гидрокси-

дов $\text{Э}(\text{ОН})_4$ от типичных слабых кислот H_2CO_3 , H_2SiO_3 до амфотерных производных $\text{Pb}(\text{IV})$, повышение устойчивости производных элементов в степени окисления +2 (особенно для Pb^{2+}), резкое падение устойчивости гидридов (PbH_4 экспериментально не получен).

Химия углерода уникальна органическими, в том числе высокомолекулярными соединениями, а также специфическими азотсодержащими соединениями. Специфика химии кремния в устойчивости связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, лежащих в основе разнообразных по составу и строению природных силикатов.

Для всех элементов IVА группы характерны галогениды ЭГ_4 и сульфиды ЭС_2 ; их свойства закономерно изменяются от ковалентных галогенидов и сульфидов углерода (СГ_4 , CS_2) до солеобразных соединений свинца (II).

§ 8. IIIА ГРУППА. БОР. АЛЮМИНИЙ. ГАЛЛИЙ. ИНДИЙ. ТАЛЛИЙ

	B	Al	Ga	In	Tl
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Ковалентный радиус, нм	0,81	0,118	0,126	0,144	0,148
Ионный радиус, нм	0,11 (+3)	0,053 (+3)	0,61 (+3)	0,08 (+3)	0,150 (+1)
Энергия ионизации, эВ	3,00	5,99	6,00	5,74	6,11
Сродство к электрону, эВ	0,30	0,5	0,39	0,2	0,32
$T_{\text{пл}}$, К	2348	933	302,78	429,4	577
$T_{\text{кип}}$, К	3973	2773	2478	2297	1748
Плотность, г/см ³	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Твердость по шкале Мооса	—	2,6	1,3	1,1	1,5
Электроотрицательность	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
Степень окисления	3	3	1, 2, 3	1, 2, 3	1, 3
Содержание в земной коре, мас. %	$5 \cdot 10^{-3}$	7,5	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Общие сведения. К IIIА группе относятся бор, алюминий, галлий, индий и таллий. Важнейшими элементами этой подгруппы являются Al и B. Алюминий по распространенности в земной коре занимает третье место (после O и Si). Главная его масса сосредоточена в алюмосиликатах, важнейшими из которых являются $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (полевой шпат), $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (слюда), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (нефелин), цеолиты с общей формулой $\text{M}_x\text{M}_y\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}_x = \text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr}, \text{K}$, а $\text{M}_y = \text{Al}$ и Si). Из других минералов алюминия наибольшее значение имеют боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и криолит $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$. Бор — распространенный элемент. К главным природным соединениям бора относятся борная кислота H_3BO_3 и бора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Галлий, индий и таллий хотя и достаточно распространены в земной коре, но присутствуют в очень малых количествах в виде изоморфных примесей в других минералах. Поэтому об этих элементах можно говорить как о редких.

Бор — металлоид; алюминий, индий, галлий и таллий — типичные металлы. Для бора и алюминия характерна в основном постоянная степень окисления +3, для остальных элементов этой группы — переменная. Бор как металлоидный элемент образует ковалентные соединения, а остальные элементы — соединения с полярными связями.

Производные Ga(III) и In(III) похожи на производные Al(III), а производные Ga(II) и In(II) — на производные Zn(II) и Mg(II). Степень окисления +2 для Ga и In малохарактерна. Для таллия в основном характерны производные в степени окисления +1 из-за пониженной способности пары s^2 -электронов участвовать в химических связях.

Важнейшие соединения элементов IIIA группы приведены ниже.

B	Al	Ga	In	Tl
B_2O_3 , H_3BO_3 $(BH_3)_2 = B_2H_6$, $Al(BH_4)_3$, $LiBH_4$ BN , $B_3N_3H_6$, BF_3 , $B[HF_4]$, BCl_3 , BBr_3 , BI_3 , B_2S_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$ $B(OCH_3)_3$ бориды металлов $(Mg_3B_2, Fe_2B$ и др.)	Al_2O_3 , $M^{II}Al_2O_4$, где $M^{II} = Mg, Zn,$ Fe, Co и др. $Al(OH)_3$, $AlOOH$, $Na[Al(OH)_4]$ AlF_3 , $Na_3[AlF_6]$, $AlCl_3$, AlI_3 , $AlBr_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $Al(NO_3)_3$, $Al(SCN)_3$, $Al(CH_3COO)_3$ Al_2S_3 , Al_4C_3 $(AlH_4)_n$, $Li[AlH_4]$	Ga_2O_3 , Ga_2O $Ga(OH)_3$ Ga_2S_3 $Ga_2(SO_4)_3$, $Ga(NO_3)_3$ GaN $GaCl_2$ Ga_2H_6 , $Li(CaH_4)$	In_2O_3 $In(OH)_3$ InF_3 , $InBr_3$, $InCl_3$, InI_3 , $Na_3[InF_6]$ In_2S_3 $InCl_2$, $InBr_2$, InI_2 $InCl$, $InBr$	Tl_2O , $TlOH$, $Tl\Gamma$ ($\Gamma = F,$ Cl, Br), $TlCN$, Tl_2S , Tl_2SO_4 , $TlNO_3$, $TlClO_4$, $TlCH_3COO$ Tl_2CO_3 , $Tl_2C_2O_4$, Tl_3PO_4 , Tl_2O_3 $Tl(OH)_3$ $M^I Tl(SO_4)_2$ $Tl_2(SO_4)_3$ $Tl(NO_3)_3$, $Tl(CH_3COO)_3$ $H[Tl(C_2O_4)_2]$ $M^I [Tl(C_2O_4)_2]$

Для оксидов и хлоридов этих элементов в табл. 17.25 приведены $\Delta H_{\text{обр}}$.

Важнейший из оксидов элементов IIIA группы Al_2O_3 (глинозем), встречается в природе в виде минерала корунда (по твердости близок к алмазу). Драгоценные камни рубин и сапфир также представляют собой оксид алюминия, окрашенный примесями хрома, железа и др.

Т а б л и ц а 17.25

Энтальпии образования (кДж/моль) оксидов M_2O_3 и хлоридов MCl_3

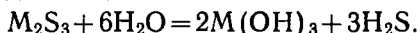
B_2O_3	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
-1264	-1644	-1086,8	-961,4	-739,9
$\text{BCl}_{3\text{ж}}$	AlCl_3	GaCl_3	Cl_3	TlCl_3
-418,5	-1062	-773	-806	-246

Немонотонный характер изменения $\Delta H_{\text{обр}}$ этих соединений обусловлен явлением вторичной периодичности.

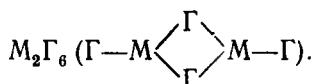
Оксиды M_2O_3 (кроме B_2O_3) и отвечающие им гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_3$ — амфотерные вещества, плохо растворимые в воде. Свойства гидроксидов как электролитов изменяются немонотонно. $\text{Al}(\text{OH})_3$ — амфотерный электролит с некоторой преимущественной диссоциацией как основания, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ — амфотерный гидроксид практически с одинаковой константой диссоциации как кислоты, так и основания. От $\text{Ga}(\text{OH})_3$ к $\text{Tl}(\text{OH})_3$ свойства гидроксидов изменяются в целом закономерно в соответствии с возрастанием металлического характера элемента.

В водных растворах амфотерные элементы $\text{Al} \rightarrow \text{Tl}$ образуют как катионы $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$, так и анионы $[\text{MO}_3]^{3-}$. Все соли алюминия и галлия в водном растворе подвергаются значительному гидролизу.

Сульфиды металлов этой группы — солеобразные вещества, разлагающиеся водой нацело:



Галогениды металлов ($\text{M}\Gamma_3$) — легкоплавкие, легколетучие, хорошо растворимые в воде вещества. Галогениды $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Ga}(\text{III})$ и $\text{In}(\text{III})$ посредством мостиковой связи ($\text{M}-\Gamma-\text{M}$) могут давать димеры



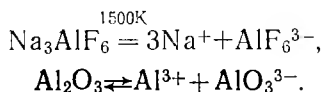
Фториды и хлориды образуют комплексные соединения: $\text{M}[\text{AlF}_4]$, $\text{M}_3[\text{AlCl}_6]$, $\text{M}_3[\text{InCl}_6]$ и т. п. Для $\text{Al}(\text{III})$ и $\text{Tl}(\text{III})$ известны аналогичные бромидные и йодидные комплексы ($\text{M}_3[\text{TlI}_6]$, $\text{M}_3[\text{AlBr}_6]$);

наибольшая прочность у фторидных комплексов. Соединения с водородом нехарактерны. Для Al получен полимер $(AlH_4)_n$, для галлия известно водородное соединение состава Ga_2H_6 , аналогичное B_2H_6 . Соединения с формулой MH_3 неизвестны. Однако известны комплексы этих гидридов состава $Li[BH_4]$, $Li[AlH_4]$, $Li[GaH_4]$.

ПОЛУЧЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Чистый кристаллический бор получают разложением BCl_3 в электрическом разряде (между вольфрамовыми электродами, в присутствии H_2). Он имеет серовато-черную окраску. Аморфный бор (коричневый порошок) получают восстановлением B_2O_3 натрием или магнием.

Технический алюминий (99,5% чистоты) получают электрохимическим разложением Al_2O_3 , растворенного в расплавленном криолите, Na_3AlF_6 . Предполагаемые реакции в расплавленном криолите:



Процессу электролиза подвергается Al_2O_3 :

на катоде: $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$;

на аноде: $2AlO_3^{3-} - 6e^- \rightarrow Al_2O_3 + 3/2O_2$.

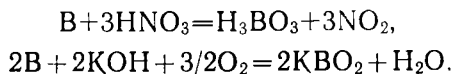
Для получения чистого Al (99,99%) технический подвергают многократной очистке.

Галлий извлекают из отходов производства цинковых и алюминиевых руд, а также получают при электролизе $Ga(OH)_3$.

Металлический индий получают восстановлением оксида In_2O_3 или хлорида In_2Cl_6 водородом или магнием, металлический таллий — электролизом $Tl_2(SO_4)_3$ и восстановлением водородом Tl_2O или Tl_2S .

Чистый кристаллический бор тверд, непрозрачен, имеет незначительную электропроводность. В химическом отношении инертен (в том числе и к окислителям). Аморфный бор при нагревании на воздухе до 1000 К сгорает с образованием B_2O_3 ; при нагревании бор непосредственно соединяется с Cl_2 , BF_3 и S, с водородом заметно не реагирует. Выше 1200К бор соединяется также с N_2 с образованием BN. Благодаря сильному сродству к кислороду при очень высоких температурах бор может восстановить даже SiO_2 . С металлами бор образует бориды состава M_4B , M_3B , MB и др., причем один и тот же металл может образовать ряд соединений, например FeB , Fe_2B .

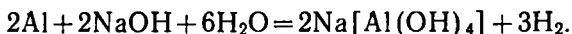
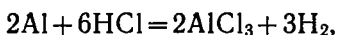
Кристаллический бор хорошо растворим лишь в царской водке. Аморфный бор растворим в концентрированной HNO_3 , щелочах (в присутствии окислителей):



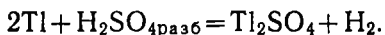
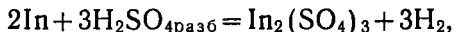
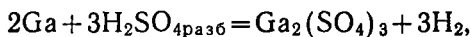
Чистый алюминий на воздухе хорошо сохраняется, так как он покрыт тонким слоем оксида; по этой же причине алюминий по отношению к H_2O и H_2S инертен. Алюминий обладает высоким сродством к кислороду ($2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3 + 1670$ кДж); он активно реагирует с хлором, с бромом (со вспышкой), с йодом (в присутствии следов H_2O). С серой алюминий взаимодействует при сильном нагревании, а с азотом — при очень высокой температуре. Достаточно легко алюминий взаимодействует с металлами, образуя сплавы, в том числе металлические соединения ($NiAl$, Fe_3Al , $TiAl$ и др.).

Галлий и индий в сухом воздухе при обычной температуре не изменяются, а галлий покрывается серой пленкой оксида. При накаливании Ga и In энергично соединяются с кислородом и серой, при нагревании — с йодом, а с хлором и бромом взаимодействуют при обычной температуре. Как и алюминий, они легко образуют сплавы с другими металлами.

Алюминий хорошо растворяется в кислотах и щелочах:



Галлий, индий, таллий взаимодействуют с разбавленными кислотами, например:



Таллий заметно реагирует с водой:



Бор и его соединения используются в ядерной технике. Основная область применения алюминия — производство сплавов: широко используются дюралюмины (сплавы с Cu и Mg), силумины (с Si) и многие другие.

Основное достоинство сплавов алюминия — их прочность, легкость и коррозионная устойчивость. Алюминий используется также для изготовления посуды (в том числе и химической). Важным является использование алюминия как восстановителя оксидов металлов (в алюмотермии).

Жидкий галлий ($T_{пл} = 302,78$ К) применяется для изготовления термометров, предназначенных для измерения высоких температур; сплавы галлия с золотом используются в ювелирном и зубопротезном производстве.

Индий находит применение как заменитель серебра для покрытия рефлекторов, в производстве подшипников, а также в качестве добавки к сплавам (для плавких предохранителей).

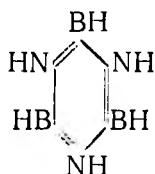
В качестве присадок к германию и в виде интерметаллических соединений с As, Sb галлий и индий применяются в полупроводниковой технике.

Металлический таллий — компонент многих подшипниковых, кислотоупорных, легкоплавких и других сплавов.

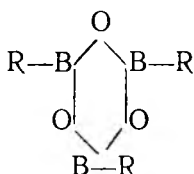
СОЕДИНЕНИЯ БОРА

Химия бора во многом похожа на химию расположенного в периодической таблице по диагонали кремния. Практически все соединения гомеополлярные. Координационное число у В равно 4. Для бора нехарактерны соединения со связями В—В и достаточно разнообразны соединения со связями В—Х—В (см. ниже). Соли бора являются в основном производными сложных кислот: $H_2B_4O_7$, $H_4B_6O_{11}$, $H_4B_{10}O_{17}$.

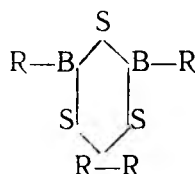
Для кислородных соединений бора характерно стеклообразное состояние. Сульфид бора B_2S_3 очень похож на оксид B_2O_3 . Карбид бора B_4C ($T_{пл} = 2823$ К) по твердости близок к алмазу. Бориды металлов похожи на карбиды. Бор дает борорганические соединения: эфиры $[B(OR)_3]$, боразол, бороксолы, борсульфолы состава:



боразол



бороксолы



борсульфолы

(R — органический радикал)

Бороорганические производные бора обладают высокой стойкостью к нагреванию.

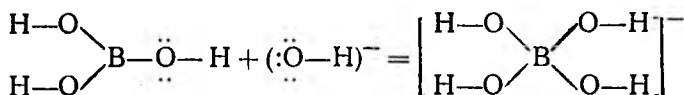
Известны пероксидные соединения бора (HBO_4).

ВАЖНЕЙШИЕ КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Степень окисления +3. Оксид бора B_2O_3 ($T_{пл} = 873$ К; $\Delta H = -1264$ кДж/моль) представляет собой аморфную бесцветную, полимерную стеклообразную массу (простейший состав B_4O_6); в воде он растворяется с образованием борной кислоты H_3BO_3 . B_2O_3 легко растворяет при высоких температурах оксиды металлов, образуя соединения типа $3M_2O \cdot B_2O_3$ ($2M_3BO_3$ — ортобораты), $M_2O \cdot B_2O_3$ ($2MBO_2$ — метабораты), $Me_2O \cdot 2B_2O_3$ ($M_2B_4O_7$ — тетрабораты).

Борная кислота H_3BO_3 — белое кристаллическое полимерное вещество, плохо растворимое в воде. Она очень слабо диссоциирует ($pK = 9,24$). В щелочном растворе H_3BO_3 дает производные

$[B(OH)_4]^-$, т. е. является не донором протона, а акцептором иона OH^-



Со спиртами борная кислота образует летучие эфиры $B(OR)_3$, пары которых горят зеленым пламенем (качественная реакция на бор). Для кислоты $H_3BO_3 \cdot H_2O$ известна гетерополикислота состава $H_5[B(W_3O_{10})_4]$. $H_2B_4O_7$ можно рассматривать как продукт конденсации борной кислоты:

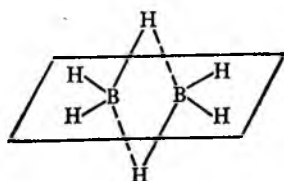


Важнейшей солью тетраборной кислоты является бора $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ($Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$).

Соли борных кислот — бораты — плохо растворимы в воде (кроме боратов щелочных металлов). Бораты тяжелых металлов окрашены, из расплавов застывают в виде стекол (перлов буры), например $CoVO_2 \cdot 2NaBO_2$ (синий перл), $3NaBO_2 \cdot Cr(VO_2)_3$ (зеленый перл.).

БОРОВОДОРОДЫ

С водородом бор образует соединения с дефицитом электронов. Простейшим из них является диборан $(BH_3)_2 = B_2H_6$, структура которого представлена следующей схемой:



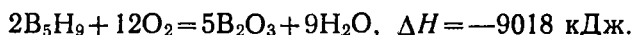
В молекуле диборана у каждого атома бора по две двухцентровых и по одной трехцентровой связи $H-B-H$. Последние с дефицитом в один электрон (пунктир). Расстояние $B-N$ в мостиковых связях равно $1,334 \text{ \AA}$, в концевых связях — $1,187 \text{ \AA}$. $T_{пл}$ и $T_{кип}$ важнейших водородсодержащих соединений бора (боранов) приведены в табл. 17.26.

Таблица 17.26

Температуры плавления и кипения боранов

Свойства	B_2H_6	B_4H_{10}	B_5H_{11}	B_6H_6	B_6H_{10}	$B_{10}H_{14}$
$T_{пл}$, К	107,5	153	149,7	226,2	208	379
$T_{кип}$, К	180,5	283	338	331	—	486

Бораны горят с выделением большого количества тепла, например:



Все бораны неустойчивы к воде и щелочам. При гидролизе боранов образуются борная кислота и водород.

ВАЖНЕЙШИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА

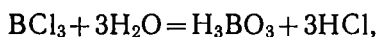
Боразол $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$. По структуре и физическим свойствам он похож на бензол. Его называют неорганическим бензолом. Боразол — бесцветная жидкость ($T_{\text{кип}} = 326 \text{ К}$), устойчивая вплоть до 600 К.

Боразол неустойчив к щелочам. Они его разлагают с образованием аммиака, борной кислоты и водорода.

Нитрид бора BN имеет две полиморфные модификации: одна — кубическая, другая — графитоподобная. Кубическая модификация BN так же тверда, как и алмаз; узлы кристаллической решетки BN попеременно заняты атомами бора и азота. Графитоподобная модификация имеет слоистое строение, обладает хорошими смазочными свойствами. Обе формы нитрида бора получены синтетически.

ГАЛОГЕНИДЫ БОРА

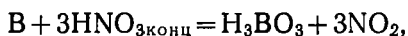
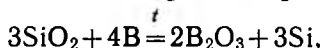
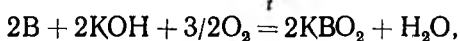
Галогениды бора — ковалентные соединения. BF_3 — газ, BCl_3 — легко кипящая жидкость ($T_{\text{кип}} = 291 \text{ К}$), BBr_3 — жидкость, BI_3 — твердое вещество. Все галогениды разлагаются водой с образованием кислот:

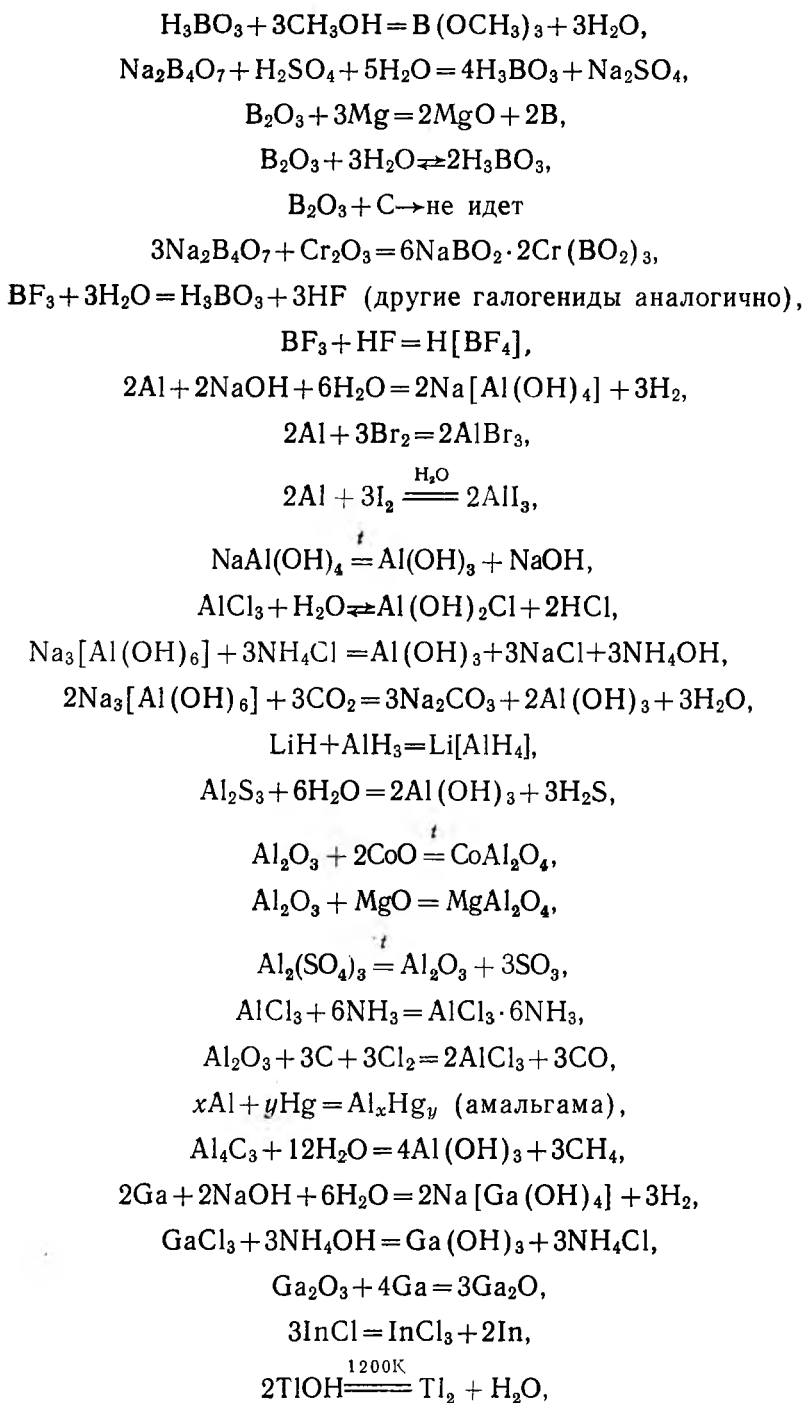


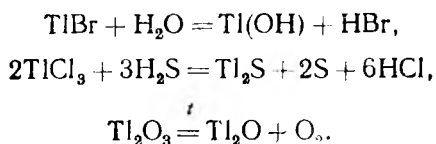
Фторид бора с HF дает комплексную кислоту $\text{H}[\text{BF}_4]$. Ниже приведены $\Delta H_{\text{обр}}$ некоторых галогенидов бора (кДж/моль):

$\text{BF}_{\text{ж}}$	$\text{BCl}_{\text{ж}}$	$\text{BBr}_{\text{ж}}$
-1110	-418,4	-221

Реакции с участием производных элементов IIIA группы приведены ниже:







Химические свойства бора и кремния похожи как свойства соседей в таблице Д. И. Менделеева, расположенных по диагонали. Кремний — один из самых распространенных элементов в природе. Важнейшими его соединениями являются силикаты. Бор — достаточно распространенный элемент. Для бора и кремния характерны производные в основном гипотетических полимерных кислот. Силикаты и бораты плохо растворимы в воде (кроме соединений щелочных металлов). Бороводороды — соединения с дефицитом электронов. Все соединения бора подвергаются гидролитическому расщеплению.

Алюминий, галлий, таллий — амфотерные элементы. Галлий во многом похож на алюминий. Химия таллия от них существенно отличается. Характерной степенью окисления Тl является +1. Его соединения в основном похожи на элементы I группы. Многие свойства соединений в ряду В—Al—Ga—In—Тl изменяются немонотонно за счет явления вторичной периодичности.

§ 9. IIA ГРУППА. БЕРИЛЛИЙ. МАГНИЙ. КАЛЬЦИЙ. СТРОНЦИЙ. БАРИЙ

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электронная конфигурация	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²
Ковалентный радиус, нм	0,090	0,136	0,174	0,191	0,198
Ионный радиус (+2), нм	0,047	0,072	1,00	0,118	0,135
Энергия ионизации, эВ	9,328	7,65	6,11	5,69	5,21
Сродство к электрону, эВ	0,38	-0,22	-1,93	-1,93	-1,51
T _{пл.} , К	1558	923	1115	1041	983
T _{кип.} , К	2743	1380	1768	1663	1913
Плотность, г/см ³	1,85	1,74	1,54	2,63	2,63
Электроотрицательность	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97
Степень окисления	2	2	2	2	2
Содержание в земной коре, мас. %	6·10 ⁻⁴	2,35	3,5	0,034	0,060

Общие сведения. IIA группа включает s-элементы Be, Mg, Ca, Sr, Ba и радиоактивный Ra (не рассматривается). Бериллий принадлежит к числу распространенных элементов. Важнейшим минералом бериллия является берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6 \cdot 3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2$. К природным разновидностям берилла относятся изумруд и аквамарин. Магний — один из наиболее распространенных

элементов. Важнейшими минералами магния являются: доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Кальций встречается в природе в основном в виде кальцита $CaCO_3$, ангидрита $CaSO_4$ и флюорита CaF_2 . Распространенность стронция и бария невелика; Sr встречается в виде минерала стронцианита $SrCO_3$ и целестина $SrSO_4$, а Ba — в виде виверита $BaCO_3$ и тяжелого шпата $BaSO_4$. По способности оксидов кальция, стронция и бария (получивших в прошлом название «зёмли») давать с водой щелочную реакцию их называют щелочноземельными элементами. Атомы элементов в основном состоянии имеют два s-электрона на внешнем уровне и 8 электронов на предвнешнем (кроме Be); последний на предвнешнем уровне имеет оболочку ($1s^2$).

Радиусы атомов IIA группы много больше радиусов элементов IIIA группы, что в основном и определяет их электроположительный характер, много больший по сравнению с элементами IIIA группы.

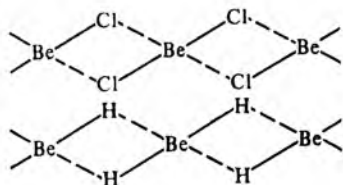
Все соединения щелочноземельных металлов с ионными связями, соединения бериллия имеют ковалентный характер. Соединения магния преимущественно ионные. В газообразном состоянии элементы IIA группы существуют в основном в виде двухатомных молекул.

Важнейшие типы соединений элементов IIA группы приведены ниже.

Be, Mg	Ca, Sr, Ba
MO	MO, MO ₂
M(OH) ₂ , а также Be ₂ O(OH) ₂ ,	M(OH) ₂
MΓ ₂ × H ₂ O _n (например: KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O)	MΓ ₂
MΓ ₂ (Γ=галоген), а также: (BeCl ₂) _n , (Mg ₂ OCl ₂) _n	MX ₂
MX ₂ (X=NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₄ ⁻ и др.),	аналогично Be, Mg
MX (X=SO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ и др.),	
M ₃ (PO ₄) ₂	M ₃ ^I (PO ₄) ₂
(MH ₂) _n	MS
Be ₂ C, MgC ₂ , Mg ₃ C ₂	MH ₂
Mo ₃ N ₂	M ₃ N ₂
M ₂ ^I Be(OH) ₄ , M ^I [Be(OH) ₃]	MC ₂
M ₂ ^I [BeF ₄], H ₂ [BeF ₄]	Ca [(ЭДТА) ₂]

Соединения элементов IIА группы — бесцветные вещества. В водном растворе эти элементы (кроме бериллия) существуют в форме гидратированных катионов $[M(H_2O)_x]^{2+}$. Бериллий в виде гидратированного катиона известен только в концентрированных кислых средах; в щелочной среде он существует в виде бериллат-ионов $[Be(OH)_4]^{2-}$.

Бериллий, в меньшей мере магний способны образовывать полимеры: $(BeO_2)_n^{2-}$, $(BeCl_2)_n$, $(Mg_2OCl_2)_n$, $(BeH_2)_n$. Для соединений бериллия характерны мостиковые связи, например:



Комплексообразование для элементов IIА группы нехарактерно (кроме относительно небольшого по размерам иона Be^{2+}).

Хлориды, сульфаты и фосфаты магния с соответствующими соединениями щелочных металлов (и NH_4^+) легко дают двойные соли. Большинство солей Be и Mg растворимы в воде; плохо растворимы фториды, основные карбонаты, оксалаты и фосфаты (особенно NH_4MgPO_4).

Соли кальция, стронция, бария, как правило, плохо растворимы в воде; растворимы лишь соли галогеноводородных кислот (кроме HF), а также нитраты и ацетаты. Благодаря высокой гидратирующей способности катионов ($\Delta H_{гидр}$ (кДж/моль) для $Ca^{2+} = -1768$, $Mg^{2+} = -1959$, $Ba^{2+} = -1304$) соли элементов IIА группы выделяются из растворов в виде кристаллогидратов ($BeCl_2 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $BaNO_3 \cdot 2H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и т. п.). Поэтому безводные соли кальция часто используются как водоосушительное средство.

Термическая устойчивость однотипных солей по мере возрастания размеров ионов в ряду Ca—Sr—Ba, как правило, возрастает.

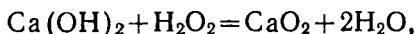
Летучие соединения щелочноземельных металлов окрашивают пламя горелки в характерные цвета: Ca — в оранжево-красный, Sr — в карминово-красный, Ba — в желтовато-зеленый. Соединения бериллия ядовиты; достаточно токсичны соединения бария.

Оксиды элементов IIА группы — белые тугоплавкие вещества. В изменении свойств оксидов в подгруппе (табл. 17.27) наблюдается явление вторичной периодичности.

Оксид BeO растворим в кислотах и щелочах; MgO в порошке растворим в кислотах (и даже в CH_3COOH). Остальные оксиды растворяются в воде; в ряду CaO—SrO—BaO их растворимость растет. Оксиды Mg и щелочноземельных металлов образуют с

оксидами Al, Fe, Zn, Cr двойные оксиды со структурой шпинели, например $M^{II}Al_2O_4$, $M^{II}Fe_2O_4$.

Наряду с обычными оксидами щелочноземельные металлы в отличие от бериллия и магния образуют пероксиды:



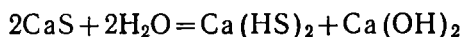
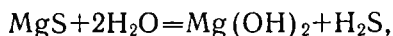
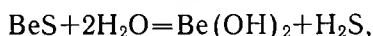
Гидроксиды элементов IIA группы в воде слаборастворимы. С повышением атомной массы элемента в группе их растворимость растет. Гидроксид $Be(OH)_2$ как электролит похож на

Таблица 17.27

Энтальпии образования и температуры плавления оксидов элементов IIA группы

Свойство	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
$T_{пл}, K$	2793	3073	2858	2673	2199
$-\Delta H_{обр}, кДж/моль$	573	609,4	605	590,2	557,6

$Al(OH)_3$. Остальные гидроксиды — сильные основания (в ряду элементов Mg—Ca—Sr—Ba сила гидроксидов растет). Гидроксид $Ba(OH)_2$ плавится без разложения; остальные гидроксиды этой группы теряют воду до плавления. Гидрид $(BeH_2)_n$ — ковалентное соединение. Гидриды Ca, Sr, Ba солеобразны. Гидрид магния по свойствам близок к гидриду бериллия. Сульфиды элементов IIA группы — солеобразные вещества. Их поведение в воде иллюстрируется следующими реакциями:



(сульфиды Sr и Ba аналогично).

Важнейшими в практическом отношении соединениями элементов этой группы являются CaO (негашеная известь) и $Ca(OH)_2$ (гашеная известь), MgO, $CaCO_3$ (известь), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс), $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (алебастр) используются в строительном деле для производства цемента (смесь $CaCO_3$, силиката $Ca_2Si_2O_6$ и алюмината $Ca_3(AlO_3)_2$), бетона (смесь цемента, гравия и песка), шифера и т. д.; $Sr(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ применяются в пиротехнике, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — в медицине, $MgCl_2$ — для производства особых марок цемента, а BeO и MgO — огнеупорных изделий.

Разновидности силиката бериллия $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (минерала берилла) являются драгоценными камнями (изумруд, аквамарин и др.).

Пероксид бария BaO_2 применяется для производства H_2O_2 и как отбеливающее средство.

Кальций — важнейший элемент жизнедеятельности человека — обеспечивает жизнеспособность его скелета. Магний входит в состав хлорофилла растений.

Бериллий и магний — серебристо-белые металлы, покрытые тонкими прочными оксидными пленками, предохраняющими их от дальнейшего разрушения на воздухе и в воде. Щелочноземельные металлы на воздухе разрушаются. Их поверхность имеет сероватый оттенок за счет цвета непрочных пленок из оксидов и нитридов.

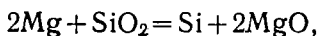
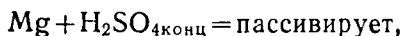
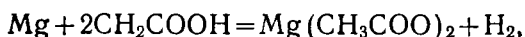
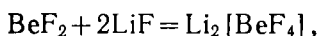
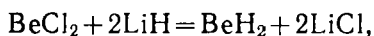
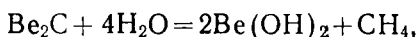
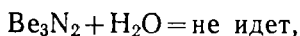
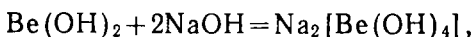
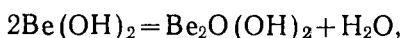
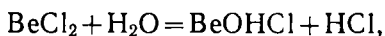
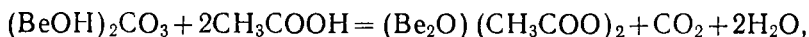
Ca, Sr, Ba — очень мягкие металлы, пластичен и Mg; Be достаточно тверд и хрупок. В воде щелочноземельные металлы растворяются. Магний при нагревании медленно взаимодействует с парами H_2O . Он хорошо растворим в минеральных кислотах (HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$). Бериллий растворим только в кислотах и при сплавлении в щелочах.

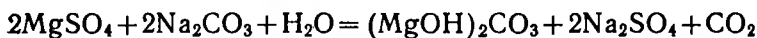
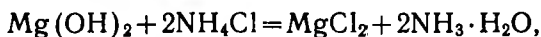
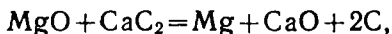
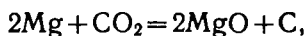
Специфической особенностью химии Ca, Sr, Ba является их активность по отношению к азоту. Магний — достаточно активный металл. От других металлов его отличает большое сродство к кислороду; подоженный, он сгорает с выделением большого количества тепла и света.

При обычных условиях все металлы элементов IIА группы энергично соединяются с галогенами, при нагревании — с остальными металлоидами. Они непосредственно соединяются с водородом ($(\text{BeH}_2)_n$ — полимер получают косвенным путем).

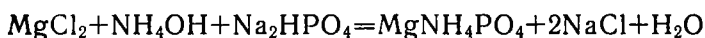
Чистые металлы элементов IIА группы получают в основном электролизом их расплавленных солей.

Химические реакции элементов IIА группы:

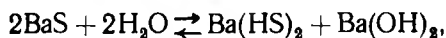
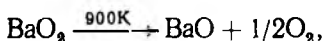
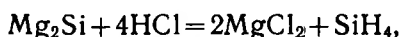
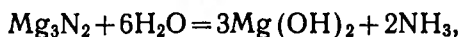




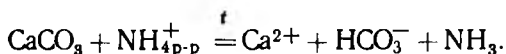
$(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ — единственная основная соль Mg^{2+}),



(для количественного определения Mg^{2+}),



(сульфиды Sr и Ca аналогично)



(карбонаты Sr и Ba аналогично)

Особенностями химии щелочноземельных металлов являются большое сродство к азоту, способность образовывать пероксиды, щелочной характер гидроксидов. Для химии магния характерны большое сродство к кислороду и растворимость его сульфата (в отличие от сульфатов щелочноземельных металлов). Все элементы IIА группы дают нерастворимые в воде фториды. Металлический бериллий и многие его соединения похожи на магний (оксид, карбонат, сульфат и некоторые другие). Он проявляет свойства диагонального с ним элемента — алюминия. Его гидроксид амфотерен, растворимые соли гидролизуются с образованием основных солей (BeS нацело разлагается водой).

§ 10. IА ГРУППА. ЛИТИЙ. НАТРИЙ. КАЛИЙ. РУБИДИЙ. ЦЕЗИЙ

Общие сведения. В IА группу входят s-элементы: Li, Na, K, Rb, Cs и Fr (как радиоактивный не рассматривается). Натрий и калий относятся к наиболее распространенным элементам. Они входят в состав большинства силикатов и алюмосиликатов. Из отдельных минералов натрия важнейшим является поваренная соль NaCl . Калий в природе встречается в виде минералов сильвина KCl , сильвинита $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ и карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для лития известно много минералов, но их большие скопления редки. Важнейшим минералом лития является сподумен $\text{Li}[\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_6)]$. Рубидий и цезий встречаются исключительно в виде незначительных изоморфных примесей в соединениях натрия и калия.

Электронная конфигурация внешнего уровня	Li	Na	K	Rb	Cs
	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹
Атомный радиус, нм	0,134	0,154	0,195	0,216	0,235
Ионный радиус (+1), нм	0,074	0,102	0,138	0,152	0,167
Энергия ионизации, эВ	5,39	5,10	4,34	4,18	3,89
Сродство к электрону, эВ	0,54	0,48	0,47	0,42	0,39
$T_{\text{пл}}$, К	453,5	370,9	336,6	312,6	301,6
$T_{\text{кип}}$, К	1613	1159	1034	963	945
Плотность, г/см ³	0,534	0,968	0,860	1,6	1,9
Электроотрицательность	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86
Степень окисления	1	1	1	1	1
Содержание в земной коре, мас. %	$5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,40	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Для элементов IA группы характерны самые большие атомные и ионные радиусы и самые малые ионизационные потенциалы. Они имеют также самые высокие по абсолютной величине отрицательные электродные потенциалы, например $-3,04$ В (Li), $-2,7$ В (Na), $-2,92$ В (K).

Большой (по абсолютной величине) стандартный электродный потенциал лития по сравнению с другими, более активными металлами этой группы обусловлен повышенной гидратирующей способностью его иона. Так, $\Delta H_{\text{гидр}}$ иона $\text{Li}^+ = 506$, $\text{Na}^+ = 410$, и $\text{Cs}^+ = 236$ (кДж/моль).

Металлы элементов IA группы — сильнейшие восстановители. Восстановить ионы элементов IA группы можно только электрическим током.

Из-за повышенной способности к возбуждению электронов в атомах элементов IA группы пары этих металлов окрашены: пары натрия имеют пурпурную окраску, калия — сине-зеленую; рубидия — зеленовато-синюю. В жидком аммиаке NH_3 обнаружены сольватированные аммиаком электроны. Rb и Cs легко ионизируются под действием фотонов света (используются в фотоэлементах). Металлы этих элементов имеют большие атомные объемы (малые плотности), очень мягки (режутся ножом), легко сжимаются, плавятся и кипят при низких температурах.

В химическом отношении весьма активны. Активность резко растет от Li к Na и затем от Na к K. Рубидий и цезий на воздухе воспламеняются; в результате реакции образуются твердые пероксиды MO_2 , в узлах кристаллической решетки которых нахо-

дятся ионы M^+ и O_2^{2-} . Они воспламеняются также при взаимодействии с галогенами (с Br_2 реакция идет со взрывом), фосфором, серой.

Rb и Cs очень бурно реагируют с водой; в процессе реакции они плавятся, выделяющийся из воды водород воспламеняется. Химическая активность калия близка к химической активности Rb и Cs. Натрий взаимодействует с водой также бурно, но без воспламенения водорода. Реакция лития с водой протекает без разогревания.

Обычные оксиды элементов IA группы (кроме Li_2O) получают косвенным путем, в том числе восстановлением пероксидов, например:



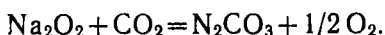
В табл. 17.28 приведены значения $\Delta H_{обр}$ некоторых оксидов и пероксидов.

Т а б л и ц а 17.28

Энтальпии образования оксидов и пероксидов калия, рубидия и цезия

Формула	$-\Delta H_{обр}$, кДж/моль	Формула	$-\Delta H_{обр}$, кДж/моль
K_2O	359	K_2O_2	443 (± 20)
Rb_2O	339	Rb_2O_2	454 (± 20)
Cs_2O	346	Cs_2O_2	454 (± 25)

Из пероксидов щелочных элементов широко используется Na_2O_2 как реагент для регенерации воздуха, поскольку Na_2O_2 взаимодействует с CO_2 по реакции



Li_2O с водой реагирует медленно с образованием плохо растворимого в воде $LiOH$. Остальные оксиды с водой взаимодействуют энергично с образованием щелочей. Гидроксиды щелочных металлов (кроме $LiOH$) плавятся без разложения.

Все элементы IA группы непосредственно взаимодействуют с водородом. Наибольшей прочностью характеризуется LiH ($T_{пл} = 953$ К), который похож на гидриды щелочноземельных металлов. С азотом, углеродом и кремнием непосредственно соединяется только литий. Для остальных элементов эти соединения получают косвенным путем.

Сульфиды элементов IA группы — тугоплавкие ионные соединения (например, $T_{пл} Na_2S = 1453$ К); в воде они гидролизуются с образованием ионов HS^- .

Соли Na, K, Rb и Cs, как правило, хорошо растворимы в воде (плохо растворимы $NaHCO_3$, $Na[Sb(OH)_6]$ и перхлораты). Кристаллогидраты для этих элементов в целом не характерны. Большинство солей лития также растворимо в воде; нерастворимыми

являются, как и у магния, фторид, карбонат и сульфат лития. Соли лития кристаллизуются с водой. Из-за большого размера атомов элементы IA группы не могут быть комплексообразователями. Известен лишь непрочный $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$. Соединения $\text{Na}-\text{K}-\text{Rb}-\text{Cs}$, как правило, бесцветные вещества с ионной связью; солеобразные соединения лития, такие как галогениды, сульфид, гидрид, нитрид, карбид, имеют определенную долю ковалентности.

Практически важными солями элементов IA группы являются: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KNO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 (питьевая сода), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNa}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — сегнетова соль (пьезоэлектрик).

Металлы элементов IA группы в отличие от большинства других очень мягки, легко сжимаются, имеют низкие температуры плавления и кипения, являются сильнейшими восстановителями, характеризуются высокой химической активностью. Соединения калия, рубидия и цезия — ионные, бесцветные вещества и плавятся без разложения.

Из-за малого заряда различия в свойствах соединений Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ невелики. Они определяются в основном наложением на ионную связь в соединениях лития определенной доли ковалентной связи. Производные элементов IA группы разнообразны. Большинство из них очень хорошо растворимо в воде.

Оксиды этих элементов не обладают высокой прочностью ($\Delta H_{\text{обр}} \approx -340$ кДж/моль); более прочными кислородными соединениями являются, как правило, их пероксиды ($\Delta H_{\text{обр}} \approx -450$ кДж/моль). Гидроксиды элементов IA группы плавятся без разложения (кроме LiOH).

§ 11. ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВАЖНЕЙШИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Переходными называются элементы, ионы которых характеризуются одним из состояний nd^x ($0 < x < 10$). Согласно этому определению переходными следует считать все элементы побочных подгрупп (B групп) больших периодов, начиная с подгруппы скандия ($\text{Sc}^{3+}-d^0$), и включая подгруппу цинка ($\text{Zn}^{2+}-d^{10}$). В соответствии с максимальной насыщенностью *d*-орбиталей в каждом большом периоде находятся 10 переходных элементов. Положение *d*-элементов в таблице Д. И. Менделеева обусловлено тем, что вместо ожидаемой последовательности насыщения электронами $(n-1)d$ -, *ns*-орбиталей реализуется начиная с IV периода последовательность *ns*, $(n-1)d$.

Химическая связь в соединениях переходных элементов осуществляется электронами *ns*- и $(n-1)d$ -орбиталей; причем орбитали в состоянии насыщения d^0 (полностью ненасыщенной), d^5 (наполовину насыщенной), d^{10} (насыщенной) обладают повышенной устойчивостью. Изменения в строении предвнешнего $(n-1)d$ -

уровня на один d -электрон (с возрастанием порядкового номера на единицу) слабо отражаются на химических свойствах элементов.

Минимальная степень окисления переходных элементов $+2$, кроме Cu (I) и Ag (I) (за счет электронов внешней валентной s -орбитали), максимальная степень окисления (при участии электронов ns - и $(n-1)d$ -орбиталей) реализуется для элементов III—VIIБ групп, а также для Ru и Os (VIIБ группа).

Для переходных элементов характерен широкий диапазон свойств; их свойства существенно отличаются от свойств непере­ходных элементов. При обычных условиях это металлы. Они легко вступают в реакции между собой с образованием сплавов, являются катализаторами. Наряду с большим разнообразием традиционных соединений для каждого d -элемента характерны комплексные соединения. Указанный комплекс общих свойств обусловлен одинаковым строением внешнего (валентного) ns -уровня и энергетической близостью внешнего ns - и предвнешнего $(n-1)d$ -уровней.

Важнейшими природными соединениями переходных элементов являются сульфиды и оксиды. Суммарный кларк переходных элементов ~ 5 мас.%, из них основную долю составляет железо (4,7%), на втором месте находится титан ($\sim 0,6\%$), на третьем — марганец ($\sim 0,1\%$). В свободном состоянии переходные элементы получают в основном восстановлением их оксидов алюминием, кальцием, водородом, электролизом или разложением малопрочных соединений (галогенидов, карбониллов, оксалатов и некоторых других).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ ПЕРЕХОДНЫХ d -ЭЛЕМЕНТОВ

Атомные радиусы. Ионизационные потенциалы. Атомные радиусы переходных металлов значительно меньше радиусов непере­ходных s - и p -металлов того же периода (табл. 17.29). Строгая монотонность в уменьшении атомных радиусов, как видно из рис. 17.16, характерна для элементов середин больших периодов. В начале каждой d -серии атомные радиусы довольно резко уменьшаются с возрастанием порядкового номера элемента, а в конце каждой d -серии, напротив, наблюдается их рост (особенно на элементах подгрупп меди и цинка).

В пределах одной и той же d -группы атомные радиусы элементов в целом растут. Однако этот рост меньше ожидаемого; более того, атомные радиусы $5d$ -элементов практически равны атомным радиусам их электронных аналогов — $4d$ -элементов.

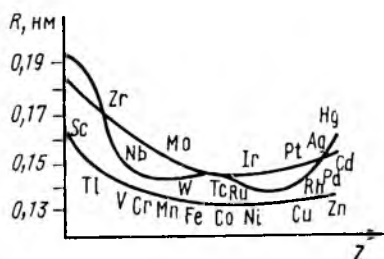
Уменьшение атомных радиусов вдоль больших периодов и их слабый рост с возрастанием порядкового номера d -элементов в пределах одной и той же группы получили название эффектов d -сжатия, а в группе лантаноидов — f -сжатия. Эффект f -сжатия обусловлен уменьшением атомных радиусов лантаноидов (с № 57

Атомные радиусы (нм) по Полингу

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0,1654	0,147	0,136	0,130	0,128	0,126	0,1257	0,125	0,128	0,134
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
0,1778	0,160	0,147	0,139	0,136	0,134	0,134	0,137	0,144	0,154
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
0,1885	0,162	0,149	0,141	0,138	0,135	0,136	0,139	0,144	0,157

до № 71 включительно) и всех других, стоящих за ними элементов из-за возрастания заряда ядра на 14 в результате заполнения электронами третьей снаружи ($n-3$) f -орбитали до состояния f^{14} . Аналогично d -сжатие обусловлено возрастанием воздействия положительного заряда ядра на каждый дополнительный электрон на $(n-1)d$ -орбитали. Наибольшее притяжение к ядру испытывает d -орбиталь в состоянии d^1 . Достаточно сильное воздействие ядра испытывают также состояния d^2 и d^3 . По мере дальнейшего заполнения d -орбиталей электронами эффект d -сжатия ослабевает из-за накладывающегося отталкивания между электронами. На орбитали в состоянии d^{10} (в меньшей мере d^9) существенно влияет эффект проникающей к ядру пары s^2 , которая, экранируя заряд ядра, стабилизирует состояние d^{10} -орбитали. С этим связано возрастание атомных радиусов элементов, стоящих в конце периодов (в подгруппах меди и особенно цинка).

Ионизационные потенциалы по периоду, в соответствии с уменьшением атомных радиусов, в целом растут (табл. 17.30). Аномально высокие значения первого ионизационного потенциала в случае элементов подгруппы цинка обусловлены трудностью отрыва одного s -электрона от пары s^2 . Напротив, второй ионизационный потенциал у элементов подгруппы цинка меньше ожидаемого. Повышенная легкость отрыва последнего, второго, s -элек-



17.16. Закономерность в изменении атомных радиусов от порядкового номера элемента

Таблица 17.30

Значения первого и второго потенциалов ионизации (В) *d*-элементов

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
6,56 12,8	6,82 13,57	6,74 14,60	6,77 14,69	7,44 15,56	7,89 16,18	7,87 17,05	7,63 18,15	7,73 20,29	9,39 18,00
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Rd	Ag	Cd
6,22 12,30	6,84 12,13	6,88 14,32	7,10 16,15	7,28 15,26	7,37 16,76	7,45 18,07	8,34 19,42	7,53 21,48	9,00 16,90
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
5,58 11,38	7,50 14,90	7,89 16,20	7,98 17,10	7,83 16,60	8,50 —	9,10 —	8,90 18,56	9,23 20,50	10,44 18,75

трона у элементов подгруппы цинка обусловлена его пониженной проникающей способностью к ядру по сравнению с проникающей способностью пары (s^2).

СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Как видно из табл. 17.31, с возрастанием порядкового номера элемента устойчивость высшей степени окисления падает, а в группе возрастает. Снижение высшей степени окисления по периоду обусловлено эффектом *d*-сжатия. Возрастание устойчивых высших степеней окисления в группах переходных *d*-элементов обусловлено более эффективным экранированием валентных *ns*- и $(n-1)d$ -электронов от воздействия положительного заряда ядра по сравнению с его воздействием на валентные электроны легких *d*-элементов.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

У переходных *d*-металлов металлическая связь осуществляется в основном валентными *ns*-электронами. Средняя концентрация коллективизированных электронов (электронов проводимости) колеблется от одного до двух на атом. По этой причине *d*-элементы в свободном состоянии — типичные металлы. Они достаточно электропроводны, теплопроводны, пластичны, имеют плотнейшие кристаллические решетки (табл. 17.32). Однако по многим другим свойствам переходные металлы существенно отличаются от

Степени окисления переходных *d*-элементов

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	2 3 4	2 3 4 5	2 3 4 6	2 3 4 5 6 7	2 3 4 6	2 3	2 3	1 2	2
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3	3 4	2 3 4 5	2 3 4 5 6	2 3 4 5 6 7	2 3 4 6	2 3 4	2 3 4	1 2	2
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
3	3 4	2 4 5	2 3 4 5 6	2 3 4 5 6 7	2 3 4 5 6 8	2 3 4	2 3 4	1 3	2

непереходных; различия в свойствах обусловлены наложением на металлическую связь ковалентной связи с участием валентных *d*-электронов.

Закономерности в изменении некоторых физических свойств *d*-элементов иллюстрируются рис. 17.17.

Согласно рис. 17.17 с возрастанием порядкового номера элемента по периоду вплоть до VIБ группы плотность, температуры

Свойства d-элементов

Свойства	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Атомный объем, см ³ /г-атом	14,74	10,7	8,35	7,28	7,60	7,10	6,82	6,59	7,1	9,2
Плотность, г/см ³	3,02	4,50	5,96	7,20	7,44	7,87	8,84	8,91	8,96	7,13
Твердость по шкале Мооса	—	4	5	6	5—6	4—5	5,5	5	2,5—3	2,5—2,9
T _{пл.} , К	1814	1941	2173	2163	1518	1815	1765	1788	1356	692,5
T _{кип.} , К	3123	3603	3673	2953	2353	3343	3263	3173	2816	1179,7
$\Delta H_{\text{атомиз.}}$, кДж/г-атом	389	468	443	336	—	404	439	425	341	130
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cb
Атомный объем, см ³ /г-атом	19,89	14,6	10,83	9,41	8,6	8,27	8,29	8,86	10,27	13,1
Плотность, г/см ³	4,48	6,50	8,56	10,22	11,79	12,4	12,44	12,02	10,50	8,65 [±]
Твердость по шкале Мооса	—	4,5	5	5,5	—	6,4	6	4,8	2,5—2,7	2,0 [±]
T _{пл.} , К	1801	2128	2743	2893	2473	2523	2236	1827	1233,5	594,0
T _{кип.} , К	3573	4613	5033	4903	4873	4473	3473	3213	2440	1050
$\Delta H_{\text{атомиз.}}$, кДж/г-атом	430	523	769	648	—	669	577	389	288	113
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Атомный объем, см ³ /г-атом	22,15	13,43	10,9	9,50	8,85	8,43	8,54	9,10	10,23	14,78
Плотность, г/см ³	6,16	13,30	16,60	19,35	20,99	22,50	22,40	21,45	19,30	13,55
Твердость по шкале Мооса	—	—	5	4,5	7,4	7	6,25	4,3	2,5	1,5
T _{пл.} , К	1193	2493	3269	3693	3453	3300	2720	2042	1336	234,18
T _{кип.} , К	3723	4873	5773	6173	5915	5273	4773	4073	3153	629,7
$\Delta H_{\text{атомиз.}}$, кДж/г-атом	368	—	773	840	—	727	690	510	343	63

Кристаллические решетки металлов *d*-элементов

III	IV	V	VI	VII	VIII	I	
Sc—ГПУ Y—ГПУ La—ГПУ Ac—КПУ	Ti—ГПУ Zr—ГПУ Hf—ГПУ	V—ОЦК Nb—ОЦК Ta—ОЦК	Cr—ОЦК Mo—ОЦК W—ОЦК	Tc—ГПУ Re—ГПУ	Fe—ОЦК Ru—ГПУ Os—ГПУ	Ni—ГЦК Pd—ГЦК Pt—ГЦК	Cu—ГЦК Ag—ГЦК Au—ГЦК

ГПУ—гексагональная плотная упаковка;
ГЦК—гранцентрированная кубическая упаковка;
ОЦК—объемцентрированная кубическая упаковка.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Восстановительная активность переходных металлов ниже, чем непереходных. Электродные потенциалы, характеризующие восстановительную активность, в основном являются функцией атомного радиуса, способности ионов (практически низкозарядных) к гидратации, а также функцией устойчивости пленок, покрывающих *d*-металлы. Последние зависят от многих причин: структуры металла и структуры пленки (способности пленки схватываться с поверхностью металла), свойств продукта, образующего пленку, в частности от способности его растворяться в водных растворах.

Плотные оксидные пленки смещают электродные потенциалы в более электроположительную область. Высокая гидратирующая активность компенсирует затраты на энергию ионизации; ΔH гидратации некоторых ионов приведены в табл. 17.34. Значе-

Таблица 17.34

Энтальпии гидратации
некоторых ионов

Состав иона $M(H_2O)_6^{2+}$	$-\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль
Ca ²⁺ (<i>d</i> ⁰)	2466
V ²⁺ (<i>d</i> ³)	2776
Cr ²⁺ (<i>d</i> ⁴)	2792
Mn ²⁺ (<i>d</i> ⁵)	2734
Fe ²⁺ (<i>d</i> ⁶)	2842
Cr ³⁺ (<i>d</i> ³)	2903
Ni ²⁺ (<i>d</i> ⁸)	2993
Cu ²⁺ (<i>d</i> ⁹)	2997
Zn ²⁺ (<i>d</i> ¹⁰)	2930

ния стандартных электродных потенциалов переходных металлов даны в табл. 17.35.

Как видно из табл. 17.35, с возрастанием порядкового номера по периоду (с уменьшением радиуса) электродные потенциалы в целом растут (кроме Zn); они растут также с возрастанием порядкового номера в группе. Электродные потенциалы металлов

Таблица 17.35

Стандартные электродные потенциалы при 298 К (В)

V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
-1,48	-1,18	-0,44	-0,28	-0,25	+0,34	-0,76
Nb	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
-1,1	-0,24	+0,45	+0,60	+0,85	0,80	-0,4
	Re		Ir	Pt	Au	Hg
-	+0,70		-	+1,2	+1,75	+0,85

легких переходных элементов (3*d*-серии), а также элементов подгруппы скандия отрицательны, а для металлов тяжелых переходных элементов (4*d*- и 5*d*-серий) положительны. Слабая восстановительная активность тяжелых переходных металлов, особенно 5*d*-элементов, обусловлена их защитными плотноупакованными оксидными пленками и практической неспособностью их к гидратации, поскольку низкие степени окисления для них нехарактерны.

Наибольшей восстановительной активностью в водной среде характеризуются металлы элементов, ионы которых способны хорошо гидратироваться (см. табл. 17.34), а также металлы граничных элементов (элементов подгруппы скандия). Из-за труднорастворимых гидроксидов даже наиболее электроотрицательные металлы нерастворимы в воде. Все металлы с E^0 меньше значения $-0,25$ В растворяются в разбавленных кислотах (Co и Ni растворяются при нагревании), остальные — в окислительных средах.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химическая активность переходных элементов ниже активности непереходных (*s*-, *p*-) элементов. Их металлы на воздухе покрыты защитными пленками оксида; наиболее плотные защитные пленки у ниобия и тантала, рыхлые (малопрочные) — у цинка, марганца и железа. Все переходные металлы взаимодействуют с галогенами, кислородом, серой, азотом, при сплавлении — с кремнием, бором, углеродом.

Важной особенностью является способность переходных металлов взаимодействовать друг с другом, образовывать между собой твердые растворы или интерметаллические соединения (например, Cu_3Au , FeCo , FeAl , NiAl , Ni_3Al и т. п.). Как уже указывалось, переходные элементы характеризуются высокой каталитической активностью.

Повышенная близость свойств характерна для элементов семейства железа и платиноидов. Она обусловлена близостью их атомных (ионных) радиусов. Ответственны за это эффекты d - и f -сжатия: d -сжатие выравнивает атомные (ионные) радиусы у элементов концов больших периодов по горизонтали, а f -сжатие — по вертикали, приближая размеры атомов (ионов) $5d$ -элементов VIIIБ группы к $4d$ -элементам этой группы.

$3d$ -элементы характеризуются большим разнообразием степеней окисления (см. табл. 17.31). Для них очень характерны соединения в низших степенях окисления элемента. В высших степенях окисления их свойства близки к свойствам непереходных элементов данной группы (K_2SO_4 — K_2CrO_4 , HMnO_4 — HClO_4 , $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и т. п.). Для них очень характерны химические реакции в водной среде. Из-за высокой способности к переменной валентности весьма характерны окислительно-восстановительные реакции. В большинстве случаев можно получить наборы оксидов и галогенидов, соответствующие всем степеням окисления. Переходные элементы образуют как катионные (прежде всего с лигандами H_2O , NH_3), так и анионные комплексы. В целом неорганическая химия этих элементов широка и многогранна. Тяжелые переходные d -элементы ($4d$ -, $5d$ -серий) менее химически (электрохимически) активны по сравнению с легкими элементами $3d$ -серии. Для них низкие степени окисления нехарактерны (встречаются в некоторых комплексах), устойчивыми являются высшие степени окисления. Важнейшими из бинарных соединений являются хлориды (и оксохлориды), фториды (и оксофториды). Они образуют в основном низкоспиновые анионные комплексы. Наиболее характерными из них являются фторидные и оксофторидные комплексы типа VOF_5^{2-} , TaF_7^{2-} , WF_6^{2-} , а также оксоанионные комплексы (кроме платиноидов) типа VO_4^{3-} , TaO_3^- . Реакции в водной среде для этих элементов нехарактерны.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ

Близость химических свойств переходных элементов определяет и близость свойств их однотипных соединений. Наибольшей близостью характеризуются свойства простых однотипных соединений в степени окисления элемента $+2$ и $+3$, образованных при участии двух s -электронов и одного d -электрона. Для тяжелых d -элементов такие соединения нехарактерны.

Химические соединения с ковалентным типом связи плохо растворимы в воде, в большинстве случаев окрашены. Окраска соединений переходных d -элементов обусловлена, как правило, элек-

тронными $d-d$ -переходами. Окраска соединений элементов с насыщенной d^{10} -орбиталью определяется дативным взаимодействием металл — лиганд. Все соединения элементов в степени окисления +2, +3 обладают основными свойствами, в степени окисления +4 — амфотерны, в более высоких степенях окисления имеют кислотный характер. Растворимые в воде соли переходных элементов подвергаются значительному гидролизу.

Как правило, d -элементы не дают бинарных соединений определенного состава с водородом (кроме I, II и III групп). Весьма характерны для них карбиды, нитриды, фосфиды, бориды и т. п. Переходные элементы могут образовывать соединения, не имеющие аналогов среди соединений непереходных элементов, типа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_2$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO}_2)]$, $\text{K}[\text{Nb}(\text{CO})_5]$, $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$. Для тяжелых переходных $5d$ -элементов характерны кластерные соединения, в которых наряду с ковалентными связями имеют место связи металл—металл (M—M) типа $(\text{Ta}_6\text{Cl}_6)_2\text{Cl}_2$.

Свойства наиболее характерных классов соединений переходных d -элементов приведены ниже.

Оксиды. По периоду устойчивость высших оксидов элементов падает, в группах — растет (кроме IB и IIB групп). Например, в VI группе:

	CrO_3	MoO_3	WO_3
$-\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	600	744	842
$T_{\text{пл}}$, К	463	1038	1743
$T_{\text{кип}}$, К	разл.	1439	2203

в четвертом периоде:

	TiO_2	CrO_3	Mn_2O_7
$-\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	944	600,0	690,7
$T_{\text{пл}}$, К	2143	463	253

В соответствии с переменной валентностью переходные элементы образуют, как правило, целый набор оксидов. Устойчивыми являются оксиды элемента в наиболее характерной степени окисления. Повышенной прочностью характеризуются оксиды высших степеней элементов IIIB—IVB—VB групп. В ряду Sc—Fe устойчивы также оксиды состава M_2O_3 . Неустойчивыми являются оксиды платиноидов, серебра и золота.

Все оксиды переходных металлов при обычной температуре твердые вещества, кроме Mn_2O_7 (жидкость). Состав оксидов в низших степенях окисления элемента, как правило, не подчиняется правилам обычной валентности. Это фазы переменного состава, например $\text{TiO}_{0,88} - \text{TiO}_{1,2}$; $\text{NbO}_{1,9} - \text{NbO}_{2,2}$; $\text{Fe}_{0,89}\text{O} - \text{Fe}_{0,95}\text{O}$. Их электронейтральность поддерживается изменением

степени окисления элемента. Так, в вюстите FeO не хватает от 5 до 15% Fe²⁺, недостающий положительный заряд компенсируется переходом Fe²⁺ в состояние Fe³⁺.

Для оксидов тяжелых *d*-элементов (в низких степенях окисления) характерна связь металл—металл (M—M), а для оксидов элементов в высших степенях окисления — связь металл—кислород—металл (M—O—M).

Оксиды *d*-элементов в низких степенях окисления +2, +3 обладают основными свойствами. По мере повышения степени окисления элемента кислотный характер этих соединений усиливается. Амфотерными являются все оксиды элементов середин больших периодов в степени окисления +4.

Для переходных элементов характерно образование смешанных оксидов, например: CuFe₂O₄, MnFe₂O₄, CaFe₂O₄, CoAl₂O₄, CrAl₂O₄.

Гидроксиды, как и оксиды, переходных элементов нерастворимы в воде (кроме H₂CrO₄ и HMnO₄). Гидроксиды IVB и VB групп в высшей степени окисления элемента содержат переменное количество молекул воды.

Оксиды элементов середин больших периодов (IIIB, IVB, VB и VIB групп) дают пероксиды, например: La(OOH)₃, HVO₄, KVO(O₂)₂, K₃WO₈, H₂CrO₆.

Сульфиды. По свойствам и по степени окисления элемента с оксидами сходны сульфиды. Важнейшими являются сульфиды M^{II}S_x — фазы переменного состава (*x* колеблется в пределах 1 > *x* = 3). При малом содержании серы (*x* < 1) сульфиды, как правило, металлоподобны, связь осуществляется коллективизированными электронами. Чем ближе значение *x* к 3, тем в большей мере между атомами серы возрастает доля ковалентной связи. В соответствии с этим сульфиды, например, TiS, HfS — электропроводны, сульфиды TiS₂, ZrS₂, TiS₃ — типичные полупроводники (дисульфид гафния HfS₂ — диэлектрик). Из-за эффекта взаимной поляризации прочность сульфидов ниже оксидов. Так же, как и оксиды, сульфиды окрашены и плохо растворимы в воде.

Наряду с сульфидами известны оксосульфиды типа MOS (особенно характерны для лантаноидов и актиноидов). Некоторые сульфиды растворимы в сульфидах щелочных металлов с образованием сульфоанионов. В частности, HgS, MoS₂, WS₃, US₃ легко растворяются в сульфидах щелочных металлов и сульфиде аммония (сульфиды CuS, Ag₂S, CdS растворяются при сплавлении).

Сульфид железа Fe₃S₄, как и магнетит Fe₃O₄, ферромагнитен.

Комплексные соединения. В комплексных соединениях валентными являются одна *s*-, три *p*- и пять (*n*—1)*d*-орбиталей. Координационные числа некоторых элементов приведены в табл. 17.36.

Наиболее распространенным является координационное число шесть (октаэдрическое окружение). Для однопериодных соединений вдоль периода по мере уменьшения числа вакантных *d*-орбиталей комплексообразователя координационные числа падают, по мере увеличения числа пустых ненасыщенных (*n*—2)*d*- или (*n*—3)*f*-ор-

биталей они возрастают. Для элементов IB группы в степени окисления +1 КЧ равно двум.

Устойчивость комплексов зависит, во-первых, от природы лиганда (легко ли атомы лиганда отдают электроны), во-вторых, образует ли ион или лиганд двойные связи, в-третьих, дают ли они хелатные комплексы. Последние характерны для IIB и IIIB (PЗМ) групп.

При прочих равных условиях по мере уменьшения ионных радиусов по периоду устойчивость комплексов повышается.

Таблица 17.36

Координационные числа *d*-элементов

3 <i>d</i>	Cr	Mn	Fe	Ni	
	4, 6	4	6	4	
4 <i>d</i>	Zr	Nb	Mo	Tc	
	6	7, 8	6, 4	6, 4	
5 <i>d</i>	La	Hf	Ta	W	Re
	8, 9	7, 8	6, 7, 8	6, 4	6, 4

Высокозарядные ионы дают более прочные комплексы, но они из-за размерного фактора менее разнообразны (в основном оксоанионные и галогенанионные комплексы). Наиболее разнообразными являются комплексы 3*d*-элементов в степени окисления +2 и +3 и 4*d*- и 5*d*-элементов в степени окисления +3 и +4.

Для химии 3*d*-элементов очень важны аква- и аминок комплексы $[M(H_2O)_6]^{2+}$ и $[M(NH_3)_6]^{2+}$ соответственно. Их устойчивость определенным образом зависит от энергии расщепления *d*-орбиталей под действием поля лигандов (см. табл. 17.34).

Весьма характерно комплексообразование для VIIIБ группы, а также, хотя и в меньшей мере, для IB и IIB групп. Для Hg₂²⁺ комплексообразование нехарактерно из-за склонности этого иона к диспропорционированию. Устойчивость комплексных ионов элементов IB и IIB групп с насыщенной *d*¹⁰-орбиталью зависит от возможности дативного взаимодействия металл—лиганд (M—L). В ряду F⁻ — Cl⁻ — Br⁻ — I⁻ способность к дативному взаимодействию возрастает, и в этом же направлении возрастает устойчивость комплексов. Практически все *d*-элементы дают комплексы с лигандами CN⁻ и CO (кроме платиноидов), т. е. с лигандами,

которые способны не только к сигма (σ)-перекрыванию, но и к пи (π)-перекрыванию.

Нитриды, карбиды, бориды. Нитриды, карбиды, бориды переходных d -элементов середин больших периодов по свойствам близки между собой. В структурном отношении они представляют продукты внедрения атомов неметаллического элемента (N, C, B) в пустоты решеток d -металлов. Как правило, такие продукты не имеют строгого стехиометрического состава. Наиболее характерны составы, близкие к формулам MX и MX_2 (особенно для небольшого атома бора). Нитриды, карбиды и бориды по внешнему виду, электропроводности и теплопроводности, как правило, похожи на металл. Иногда их электропроводность выше электропроводности чистого металла. Например, электропроводность ZrB_2 и TiB_2 в 10 раз превышает электропроводность чистых металлов. Они химически довольно инертны, характеризуются высокой твер-

Таблица 17.37

Температуры плавления некоторых нитридов и карбидов

Карбид	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	Mo ₂ C	W ₂ C	Mn ₃ C	Fe ₃ C
$T_{пл}$, К	3423	3853	3953	2873	3773	4153	2963	2873	2793	1923
Нитрид	TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN				
$T_{пл}$, К	3493	4223	3255	2323	2846	3363				

достью и высокими температурами плавления. Температуры плавления некоторых карбидов и нитридов см. в табл. 17.37.

Несколько нетипичными среди других металлоподобных карбидов являются карбиды семейства железа (M_3C) и карбид марганца (Mn_3C); они менее прочны, разлагаются в разбавленных кислотах. Пониженная прочность карбидов этих элементов связана с их малыми атомными радиусами, которые препятствуют активному внедрению атомов углерода в их кристаллические решетки; атомы углерода вынуждены образовывать связи между собой (повышать долю ковалентной связи). Карбиды IB и IIB групп — солеподобного характера, малопрочны, разлагаются водой с образованием ацетилена.

Разлагаются водой также карбиды MC_2 IIIB группы (кроме карбида скандия). В отличие от карбидов IB и IIB групп в карбидах этой группы кроме ацетиленидной группы C_2^{2-} существуют связи $M-M$, поэтому при разложении их водой выделяются ацетилен и водород.

Платиноиды не образуют карбидов.

Способность к образованию металлоподобных соединений возрастает в ряду N—C—B.

Галогениды. Высшая степень окисления *d*-элемента по галогену ниже степени окисления по кислороду. Устойчивость галогенидов в ряду Fe—Cl—Br—I падает. Известны, например, фториды платины состава PtF₆, тогда как по хлору высший состав — PtCl₄, или известен фторид хрома CrF₅, тогда как высший состав йодида — CrI₃.

Устойчивость однотипных галогенидов с возрастанием порядкового номера элемента в периоде и элемента-аналога в группе также закономерно изменяется: для низшей степени окисления более характерны йодиды, для высшей — фториды. Бинарные фториды TaF₅, WF₆ существуют, подобные бинарные йодиды неизвестны, они известны для низшей степени окисления (см. ниже). Изменение прочности галогенидов *d*-элементов в ряду F—Cl—Br—I легко объясняется в рамках концепции эффекта поляризации: чем больше радиус атома (иона) электроотрицательного элемента и чем больше эффективный заряд у электроположительного *d*-элемента, тем при прочих равных условиях ниже прочность галогенида.

Для элементов IVB и VB групп очень характерны оксогалогениды. Для фторидов и некоторых других галогенидов характерны комплексные соединения (H₂[TiCl₆], H₂[PtCl₆], Na₂[TaF₇], Na₂[NbOF₅]). Галогениды 4*d*- и 5*d*-элементов в низших степенях окисления — кластерные соединения; простейшие из них имеют состав M₃G₈. Все галогениды переходных элементов твердые вещества.

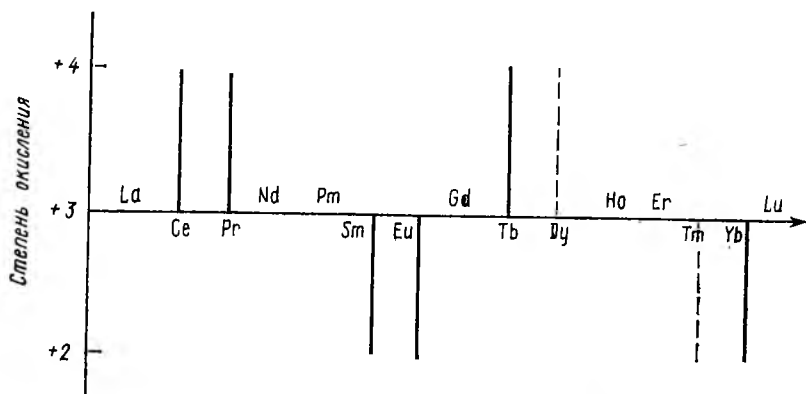
Соединения с водородом. Соединения с водородом элементов IIIB группы (состав MH₃) — серые твердые вещества, разлагающиеся в H₂O (или разбавленных кислотах) с выделением водорода. По свойствам они занимают промежуточное положение между солеобразными гидридами IIA группы и водородными соединениями IVB и VB групп.

Водородные соединения элементов IVB и VB групп нестехиометрические металлоподобные соединения типа TiH_{1,7}, ZrH_{1,9}, TaH_{0,9}, образующиеся с выделением тепла. Так, ΔH_{ZrH₂} = = -169,2 кДж/моль (ΔH_{ScH₃} = -69,5 кДж/моль). *d*-Элементы VIB и особенно VIIIB групп с водородом химически не взаимодействуют. Элементы семейства железа образуют черные пирофорные (самовоспламеняющиеся на воздухе) порошки (ΔH_{FeH₂} = = -0,84 кДж/моль). Платиноиды с водородом дают твердые растворы.

§ 12. IIIБ ГРУППА. СКАНДИЙ. ИТРИЙ. ЛАНТАН. ЛАНТАНОИДЫ И АКТИНОИДЫ

	Sc	Y	La	Ac
Электронная конфигурация	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
Ковалентный радиус, нм	0,144	0,162	0,169	0,185
Ионный радиус (+3)	0,074	0,090	0,103	0,118
Энергия ионизации, эВ	6,56	6,22	5,58	5,12
Сродство к электрону, эВ	-0,73	-0,4	-0,55	—
$T_{пл}$, К	1814	1801	1193	1313
$T_{кип}$, К	3123	3573	3723	—
Плотность, г/см ³	3,02	4,48	6,16	10,07
Электроотрицательность	1,20	1,11	1,08	—
Степень окисления	3	3	3	3
Содержание в земной коре, мас. %	$6 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-15}$

Общие сведения. В III побочную (IIIБ) подгруппу входят Sc, Y, La, Ac, а также лантаноиды и актиноиды. Sc, Y, La в своих производных всегда трехвалентны. В ряду лантаноидов La—Lu (Ln) наряду со степенью окисления +3 существуют производные со степенью окисления +4 и +2 (рис. 17.18); по ряду степень



17.18. Изменение степеней окисления лантаноидов

окисления +4 и +2 периодически повторяется, что обусловлено стремлением к приобретению устойчивых состояний f^0 , f^7 , f^{14} . Все актиноиды радиоактивны. Химия актиноидов существенно отличается от химии остальных элементов.

В периодах с d -элементов IIIБ группы начинается заполнение электронами d -орбиталей. Свойства элементов IIIБ группы существенно отличаются от d -элементов середин больших периодов. В их оксидах и галогенидах связи преимущественно ионные; склонность к комплексообразованию с неорганическими лигандами малохарактерна (основными типами являются ацидокомплексы

Некоторые свойства лантаноидов

Элемент	Валентный уровень	$R_{\text{атома}}$, нм	$R_{\text{иона}}$, нм	Степень окисления	E° , В	Плотность г.см ³	$T_{\text{пл.}}$ К	$T_{\text{кип.}}$ К	Кларк, мас. %
Sc	$d^1 s^2$	0,161	0,068	3	-2,08	2,48	1814	3123	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Y	$d^1 s^2$	0,180	0,088	3	-2,37	4,47	1801	3573	$5,0 \cdot 10^{-4}$
La	$d^1 s^2$	0,188	0,106	3	-2,52	6,17	1193	3743	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Ce	$f^2 d^0 s^2$	0,182	0,103	3	-2,48	6,77	1077	3743	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Pr	$f^2 d^0 s^2$	0,183	0,106	3,4	-2,46	6,77	1208	3290	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Nd	$f^4 d^0 s^2$	0,182	0,099	3	-2,43	7,01	1297	3183	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Pm	$f^5 d^0 s^2$	0,180	0,098	3,2	-2,42	—	—	—	—
Sm	$f^6 d^0 s^2$	0,180	0,096	3,2	-3,12	7,54	1345	1943	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Eu	$f^7 d^0 s^2$	0,204	0,095	3,2	-2,49	5,25	833	1703	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Gd	$f^7 d^1 s^2$	0,180	0,094	3	-2,40	7,89	1385	3103	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Tb	$f^9 d^0 s^2$	0,178	0,092	3	-2,40	8,25	1641	2753	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Dy	$f^{10} d^0 s^2$	0,177	0,091	3	-2,35	8,56	1653	2603	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Ho	$f^{11} d^0 s^2$	0,177	0,089	3	-2,32	8,78	1773	2653	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Er	$f^{12} d^0 s^2$	0,176	0,088	3	-2,30	9,01	1798	2663	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Tm	$f^{13} d^0 s^2$	0,177	0,087	3,2	-2,28	9,31	1873	1993	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Yb	$f^{14} d^0 s^2$	0,174	0,086	3,2	-2,26	6,95	1097	1593	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Lu	$f^{14} d^1 s^2$	0,173	0,085	3	-2,25	9,85	1948	2953	$1,0 \cdot 10^{-4}$

и комплексы с органическими лигандами, например: $[La(cit)_2]^{3-}$.

В рядах Sc—Y—La свойства закономерно изменяются: от металла, проявляющего амфотерные свойства (Sc), до типичного металла (La). Свойства лантаноидов (табл. 17.38) очень близки, поскольку электронные конфигурации внешнего и предвнешнего валентного уровней одинаковы.

Скандий по значению атомного радиуса и энтальпии образования оксида ближе стоит к Al, чем к своим более тяжелым электронным аналогам. Гидроксид скандия — слабое основание с амфотерными свойствами; соли Sc^{3+} подвергаются заметному гидролизу. Между солями скандия и лантаноидами не всегда наблюдается изоморфизм. Скандий в большей степени, чем его электронные аналоги, склонен давать комплексные соединения.

Иттрий по свойствам стоит ближе к лантаноидам (радиус Y^{3+} близок к Tb^{3+} и Dy^{3+}). В природе он встречается в лантаноидных минералах как изоморфная примесь.

Важнейшие соединения элементов IIIБ группы приведены ниже.

Sc, Y, La	Лантаноиды (Ln)
M_2O_3	$Ln_2O_3(Pr_6O_{11}, Tb_4O_7)$
$M(OH)_3, M^I[Sc(OH)_4], M_3^I[Sc(OH)_6]$	$Ln(OH)_3$
$MГ_3$ (Г-галоген), $H_3[ScF_6]$.	$LnГ_3, Cs_3[LnF_6], Cs_3[LnCl_6] \cdot 5H_2O$
$M_3^I cГ_6, K_3 cCl_6$	$Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O, Ln_2(SO_4)_3,$
$MH_n, (ScH_3)_n$	$Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2O, Ln_2(SiO_3)_3,$
MN	$LnPO_4, Ln_2CO_3$
M_2C_3, MC_2	$2NH_4NO_3 \cdot Ln(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$
M_2S_3, MS	$2Ln(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$
$M(NO_3)_3 \cdot xH_2O, M_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	$Ln_2(SO_4)_3 \cdot M_2^I SO_4 \cdot 2H_2O$
$M_3^I M(CO_3)_3 \cdot xH_2O, M_3^I M(C_2O_4)_3$	$M^I [Ln(CO_3)_2], M_6^I [Ln_2(P_2O_7)_2],$
$MPO_4, K_3[La(PO_4)_2]$	$Ln[Fe(CN)_6] \cdot H_2O, Na[Ln(ЭДТА)]$
	$EuSO_4, NaEuCl_6$
	$CeO_2, Ce(OOH)_4, Ce(OH)_3OOH,$
	$Ce(OH)_4, CeCl_4$
	$M_2^I CeO_3, Ce(NO_3)_4, Ce(SO_4)_2$
	$CeCl_3, CeF_3, KCe(SO_4)_2$

Ионы Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} бесцветны; в ряду La—Lu (ионы Ln^{3+}), как правило, окрашены, причем имеет место периодическая повторяемость их окраски (табл. 17.39). Хлориды, нитраты и ацетаты растворимы в воде, а фториды, карбонаты, фосфаты и особенно оксалаты нерастворимы. Из водных растворов соли кристаллизуются с 6 (Sc и Y) и более (для Lu) молекулами H_2O . Нитраты с нитратами щелочных металлов дают двойные соли, карбонаты и оксалаты — комплексные соединения.

Растворимость сульфатов в ряду Sc—Y—La сильно уменьшается. Сульфаты с сульфатами щелочных металлов образуют комплексы двух типов $M^I[Ln(SO_4)_2]$ и $M_3^I[Ln(SO_4)_3]$; в свободном состоянии получены кислоты $H_3[Ln(SO_4)_3]$.

Оксиды элементов IIIБ группы (табл. 17.40) тугоплавки, гигроскопичны, растворимы в минеральных кислотах. Основность гидроксидов $Ln(OH)_3$ растет в ряду Sc—Y—La и падает в ряду La—Lu. Они весьма слабо растворимы в воде ($PR \sim 10^{-20}$). При нагревании гидроксиды теряют воду.

Для разделения лантаноидов важна растворимость их двойных сульфатов. По растворимости двойные сульфаты лантаноидов разделяются на три группы: цериевая (La, Ce, Pr, Nd) — труднорастворимые; тербиевая (Gd, Tb, Eu, Dy) — умеренно растворимые; иттриевая (Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) — хорошо растворимые.

В отличие от элементов IIIА группы галогениды элементов IIIБ группы тугоплавки и мало летучи; фториды труднорастворимы, сульфиды прочны и, как правило, переменного состава.

Таблица 17.39

Окраска ионов лантаноидов

La^{3+} бесцветный	бесцветный Lu^{3+}
Ce^{3+} бесцветный	бесцветный Yb^{3+}
Pr^{3+} зеленый	зеленый Tm^{3+}
Nd^{3+} красноватый	красный Er^{3+}
Pm^{3+} ярко-розовый	ярко-красный Ho^{3+}
Sm^{3+} желтый	желтый Dy^{2+}
Eu^{3+} бледно-розовый	бледно-розовый Tb^{3+}
Gd^{3+} бесцветный	бесцветный Cd^{3+}

Таблица 17.40

— $\Delta H_{обр}$ оксидов элементов IIIБ группы, кДж/моль

Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	Ac_2O_3	CeO_2	Ce_2O_3
1906	1894	1785	2050	1091	1797
Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3
1839	1827	1822	1659	1818	1864
Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
1860	1881	1848	1885	1814	1876

Элементы Sc, Y, La встречаются в тесной связи друг с другом в виде фосфатов, фторидов, фторкарбонатов, силикатов. Например: $(Y, Sc)_2Si_2O_7$; $(Y, Er, Ca)(Ta, Nb)_4 \cdot YPO_4$; $Ca(La, Ce...)_2 \times (CO_3)_3F_2$; $(La, Ce)F_3$.

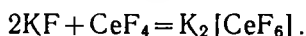
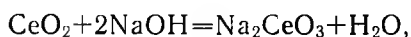
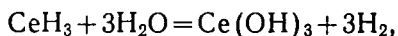
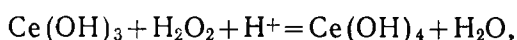
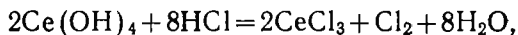
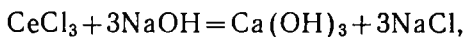
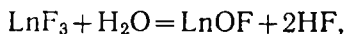
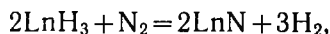
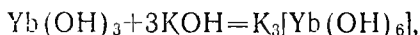
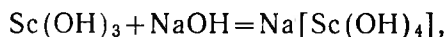
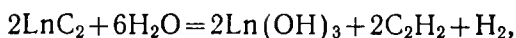
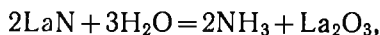
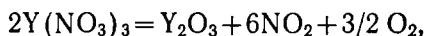
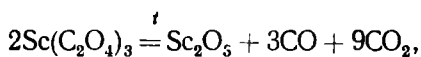
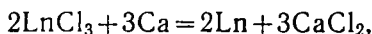
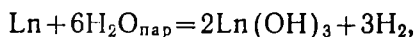
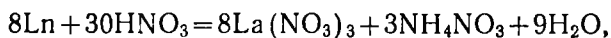
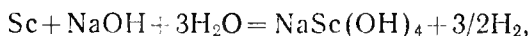
Важным минералом является монацит $(\text{Ce, La, \dots, Th})\text{PO}_4$. Из него получают все производные лантаноидов. Из-за близости свойств получение Sc, Y, La и лантаноидов из природного сырья сопряжено с огромной трудностью, связанной с их разделением. После разделения продукты переводят в хлориды, которые либо восстанавливают, либо подвергают электролизу.

Скандий, иттрий и лантаноиды широко используются в ядерной технике, в металлургии в качестве присадок к стали, чугуны и сплавам со специальными свойствами, улучшая их коррозионную стойкость, жаропрочность и механические свойства.

Скандий и его аналоги — белые металлы, по химической активности уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам.

В ряду Sc — Y — La — Ac активность возрастает. При нагревании они реагируют с большинством металлоидов, а при сплавлении — с металлами.

Sc — с водой не реагирует, а лантан ее медленно разлагает. Все металлы хорошо растворимы в разбавленной азотной кислоте. Ниже приведены некоторые реакции элементов IIIB подгруппы:



§ 13. АКТИНОИДЫ

	Валентный уровень	Степень окисления
Ac	6d ¹ 7s ²	3
Th	5f ¹ 6d ¹ 7s ²	(2), (3), 4
Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²	3, 4, 5,
U	5f ³ 6d ¹ 7s ²	(2), 3, 4, 5, 6
Np	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	(2), 3, (4), 5, 6
Pu	5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	(2), 3, 4, 5, 6
Am	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	(2), 3, 4, 5, 6
Cm	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	3, 4
Bk	5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	3, 4
Cf	5f ⁹ 7d ¹ 7s ²	3
Es	5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²	3
Fm	5f ¹¹ 6d ¹ 7s ²	3
Md	5f ¹² 6d ¹ 7s ²	3
No	5f ¹³ 6d ¹ 7s ²	3
Lw	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	3

Общие сведения. К актиноидам относят элементы с порядковым номером от 89 до 103. Все актиноиды — радиоактивные элементы. Наиболее медленный самопроизвольный распад претерпевают торий и уран. Чем тяжелее актиноид, тем меньше его период полураспада. В земной коре содержатся Th ($6 \cdot 10^{-5}$ мас.%) и U ($2 \cdot 10^{-5}$ мас.%). Важнейшими их минералами являются ThSiO₄ (торит) и U₃O₈(UO₂·2UO₃) — уранинит, или урановая смолка. В следовых количествах в урановых минералах находятся актиний, протактиний и нептуний (как дочерние элементы урана). Остальные элементы получают искусственно в микроколичествах (например, Md получен в количестве 17 атомов). Для Ac и его электронных аналогов (тяжелых актиноидов) устойчивой степенью окисления является +3. В этой степени окисления типы и свойства соединений актиноидов сходны с соответствующими соединениями лантаноидов (по этой причине лантаноиды используются как носители микроколичеств актиноидов). У остальных представителей ряда актиноидов степени окисления разнообразны (особенно у элементов U, Np, Pu и Am). Такое разнообразие степени окисления обусловлено большим по силе, чем в ряду лантаноидов, эффектом *d*- и *f*-сжатия, которое нивелирует различия в энергиях 6*d*- и 5*f*-орбиталей. Отсутствие высоких степеней окисления у тяжелых актиноидов связано с их более высокой, чем в случае легких актиноидов, радиоактивностью.

Актиниоды являются более сильными комплексообразователями по сравнению с лантаноидами. Наряду с органическими лигандами они легко дают комплексы с CO₃²⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, PO₄³⁻

и др. Наиболее сильными комплексообразователями являются ионы в степени окисления +4.

Соединения актиноидов в одинаковой степени окисления изоструктурны.

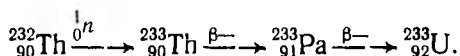
Оксиды, галогениды и сульфиды актиноидов в степени окисления +2 — фазы переменного состава. Они являются очень сильными восстановителями. Соединения актиноидов в степени окисления +6 — сильные окислители (кроме соединений урана).

В химическом отношении актиноиды активнее лантаноидов. Получают актиноиды, как правило, электролизом расплавленных солей.

В практическом отношении наиболее важное значение имеют торий, уран и плутоний (последний исключительно как ядерное горючее).

ТОРИЙ

Торий является источником получения ^{233}U из-за его способности к захвату тепловых нейтронов:



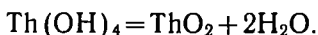
Важнейшими соединениями тория являются ThO_2 , $\text{Th}(\text{OH})_4$, сульфаты, нитраты, галогениды, йодаты, двойные сульфаты, а также комплексные фториды и оксалаты. Th (IV) — хороший комплексообразователь. Активность тория как комплексообразователя определяется большим зарядом и малым радиусом (0,099 нм) иона.

Оксид тория ThO_2 плавится при 3473 К и кипит при 4273 К; его энтальпия образования —1225,6 кДж/моль. ThO_2 — белое, устойчивое, тугоплавкое вещество; в прокаленном состоянии нерастворимо ни в кислотах, ни в щелочах. Используется для изготовления тиглей.

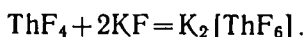
Гидроксид тория (IV) $\text{Th}(\text{OH})_4$ обладает только основными свойствами, растворим в кислотах, а также в карбонате и оксалате аммония, в воде образует коллоидный раствор:



Гидроксид тория (IV) при нагревании теряет воду:



Галогениды тория ThF_4 гидролизуются плохо. Фторид тория (IV) с фторидами щелочных металлов образует устойчивые комплексные соединения, например



Карбид тория ThC_2 разлагается водой.

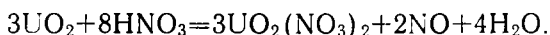
В чистом состоянии торий ($T_{пл}=2073\text{ К}$) очень пластичен, на воздухе и в воде достаточно устойчив. При повышенных температурах энергично взаимодействует с галогенами, серой, кислородом, азотом и углеродом. Торий активно поглощает водород. Получают торий восстановлением ThO_2 или электролизом расплавленных солей.

УРАН

Уран в природе встречается в виде минерала U_3O_8 (уранит). Природными изотопами урана являются ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U . Первые два используют в качестве ядерного горючего.

Известны соединения урана во всех степенях окисления, от +2 до +6; наиболее устойчивы соединения U (IV) и U (VI).

Важнейшими производными U (VI) являются UF_6 , UCl_6 и UO_3 . В водных растворах существует ион UO_2^{2+} , образующийся по реакции



Известны многообразные производные UO_2^{2+} , в том числе комплексные соединения, например $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$.

Важнейшими соединениями U (IV) являются UO_2 , UF_4 , UCl_4 .

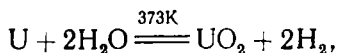
Фториды урана (IV), (V), (VI) проявляют большую склонность к образованию комплексных солей: $\text{K}[\text{UF}_5]$, $\text{K}_2[\text{UF}_6]$, $\text{K}[\text{UF}_7]$, $\text{K}_2[\text{UF}_8]$. Производные U (IV) склонны к окислению. Многие соединения U (IV) изоморфны соединениям циркония и тория.

Соединения U (III) немногочисленны (в основном галогениды). Из соединений U (II) следует указать оксид.

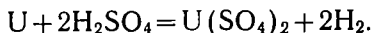
Все растворимые соединения урана сильно ядовиты.

Уран ($T_{пл}=1366\text{ К}$) — белый металл, легко поддающийся механической обработке. В химическом отношении уран активнее тория. На воздухе он окисляется, при прокаливании на воздухе образуется U_3O_8 .

Уран медленно разлагает воду



легко растворяется в кислотах $\text{U} + 4\text{HCl} = \text{UCl}_4 + 2\text{H}_2$,



При взаимодействии урана с водородом образуются фазы переменного состава (можно получить UH_2 и UH_3).

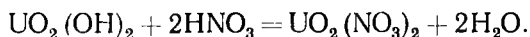
Уран получают электролизом расплавленных солей и восстановлением галогенидов урана (IV) магнием или кальцием.

ОКСИДЫ УРАНА. УРАНАТЫ

Оксид урана (IV) UO_2 ($T_{пл} = 3037$ К) — порошок темно-коричневого цвета; имеет нестехиометрический состав. Получают UO_2 восстановлением оксидов урана (VI) в токе водорода. Оксид урана (IV) химически инертен, растворим в азотной кислоте (см. выше).

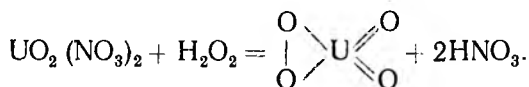
Отвечающий UO_2 гидроксид $U(OH)_4$ — слабое основание желтого цвета; на воздухе окисляется до UO_2^{2+} .

UO_3 — амфотерный оксид кирпично-коричневого цвета. При растворении в кипящей воде дает нерастворимый в воде гидроксид состава $UO_2(OH)_2$ (H_2UO_4), основные свойства этого гидроксида преобладают над кислотными. В кислотах $UO_2(OH)_2$ легко растворяется с образованием солей уранила:



Производные от формы H_2UO_4 называются уранатами. Уранаты плохо растворимы в воде.

Наряду с обычными уранатами известны диуранаты: $Li_2U_2O_7$, $(NH_4)_2U_2O_7$. Окислительные свойства для соединений урана (VI) нехарактерны. Известны пероксиды U (VI), например:



Пероксид урана — осадок желтого цвета, при растворении в присутствии эфира в серной кислоте эфирный слой окрашивается, как и у Cr (VI), в синий цвет.

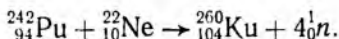
Важнейшим соединением урана является нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$ — продажный препарат. Из него получают все другие производные урана.

§ 14. IVБ ГРУППА. ТИТАН. ЦИРКОНИЙ. ГАФНИЙ. КУРЧАТОВИЙ

	Ti	Zr	Hf	Ku
Электронная конфигурация	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$5d^2 6s^2$	$6d^2 7s^2$
Ковалентный радиус, нм	0,150	0,145	0,144	—
Ионный радиус (+4), нм	0,061	0,072	0,071	—
Энергия ионизации, эВ	6,82	6,84	7,5	—
Сродство к электрону, эВ	0,39	0,45	-0,63	—
$T_{пл}$, К	1941	2128	2493	(2373)
$T_{кип}$, К	3603	4613	4973	(5773)
Плотность, г/см ³	4,505	6,45	13,31	18
Электропроводность	1	2	3	—
Электроотрицательность	1,32	1,22	1,23	—
Степень окисления	3,4	3,4	3,4	4
Содержание в земной коре, мас. %	0,65	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$	—

Общие сведения. IVB группа включает *d*-элементы: титан, цирконий, гафний, курчатовий. Титан — один из наиболее распространенных элементов в природе. Важнейшими природными минералами титана являются: FeTiO₃ (ильменит), TiO₂ (рутил), CaTiO₃ (перовскит). Цирконий и гафний — рассеянные элементы. Наиболее важными минералами циркония являются ZrSiO₄ (циркон) и ZrO₂ (бадделейт).

Гафний самостоятельных минералов не образует, встречается в минералах циркония. Курчатовий получен искусственно в 1964 г. при облучении плутония ядрами неона по реакции:



В чистом состоянии все металлы этой группы хорошо поддаются механической обработке. В раздробленном виде (особенно в порошок) они хорошо поглощают водород и другие газы. При обычной температуре устойчивы по отношению к воздуху и воде. Для всех элементов характерен полиморфизм.

Наиболее устойчивая степень окисления +4. Производные низших степеней окисления малохарактерны (особенно для циркония и гафния). Кроме бинарных соединений титан и его аналоги образуют комплексные соединения, в том числе и комплексы, в которых роль лиганда играет пероксорадикал O₂²⁻.

Важнейшие соединения элементов подгруппы титана приведены ниже.

Ti	Zr, Hf
TiO ₂	MO ₂
Ti(OH) ₄	M(OH) ₄
TiΓ ₄ (Γ=галоген)	
TiS ₂	MS ₂
TiN	MN
TiC	MC
TiOX(X=SO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , галогены)	MB ₂ ZrOC ₂ O ₄ , ZrOSO ₄ .
H ₂ [TiΓ ₆], H ₂ [TiOF ₄]	M(CH ₃ COO) ₄ , Hf(HPO ₄) ₂
H ₂ [TiO(SO ₄) ₂], H ₂ [TiO ₂ (SO ₄) ₂]	M ₂ ^I [MΓ ₆], H ₂ [MΓ ₆]
M ₄ ^I TiO ₄ , M ₂ ^I TiO ₃ , M ^{II} TiO ₃ (M ^{II} = Mg, Ca, Co, Ni, Sr, Ba)	H ₂ [MO(SO ₄) ₂], K ₂ [MO ₂ (SO ₄) ₂]
Ti ₂ O ₃ , Ti ₂ S ₃	M ₂ ^I MO ₃ , M ^{II} ZrO ₃
Ti ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O, Na ₂ SO ₄ ·xTi ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	

Оксиды MO₂ образуются при накаливании металлов в токе кислорода. ΔH_{обр} и T_{пл} оксидов приведены в табл. 17.41. Оксиды амфотерны с преобладанием основных свойств.

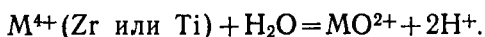
Они нерастворимы в воде и в разбавленных растворах кислот и щелочей. Отвечающие MO_2 гидроксиды нерастворимы в воде. В ряду $\text{Ti}(\text{OH})_4$ — $\text{Zr}(\text{OH})_4$ — $\text{Hf}(\text{OH})_4$ основные свойства гидроксидов возрастают. Ионы M^{4+} в водной среде известны в основ-

Таблица 17.41

Энтальпии образования и температуры плавления оксидов элементов IV Б группы

Оксид	TiO_2	ZrO_2	HfO_2
$-\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	944	1095	1114
$T_{\text{пл}}$, К	2143	3123	3173
Связь	полярная	ионная	ионная

ном для гафния (Hf^{4+}). Вместо Ti^{4+} и Zr^{4+} в водной среде существуют оксоионы состава: TiO^{2+} (титанил) и ZrO^{2+} (цирконил), образующиеся по реакции



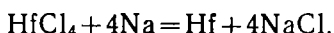
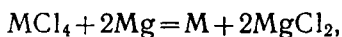
Для циркония известны оксоионы более сложного состава, например $\text{Zr}_2\text{O}_2^{4+}$, $\text{Zr}_2\text{O}_3^{2+}$. Производные M_2MO_3 , M_4MO_4 (титанаты, цирконаты, гафнаты), как правило, нерастворимы в воде. Растворимые в воде соли полностью гидролизуются.

Характер галогенидов в ряду Ti — Zr — Hf существенно изменяется: TiCl_4 — жидкость, HfCl_4 — типичная соль. Для элементов подгруппы титана весьма характерно комплексообразование ($\text{КЧ}=6$). Пероксосоединения для d -элементов подгруппы титана менее характерны по сравнению с d -элементами VB и VIB групп.

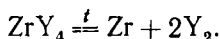
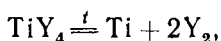
Титан, цирконий и гафний используются как легирующие добавки к специальным сплавам. Они улучшают механические свойства, повышают пластичность, твердость и коррозионную стойкость сплавов. Порошки титана, циркония и гафния используются как поглотители газов (геттеры). Более легкий по сравнению с другими d -металлами титан широко применяется также для изготовления турбинных двигателей, корпусов самолетов и морских судов. Особо чистый цирконий используется в качестве конструкционного материала для термоядерных реакторов. Гафний обладает исключительной способностью к захвату нейтронов; стержни из этого металла применяются в ядерной технике. Оксиды циркония, титана и гафния находят применение в качестве материалов для изготовления тугоплавких и химически стойких тиглей и электродов МГД-генераторов. TiO_2 используется в качестве красителя (титановые белила). Из карбидов титана и циркония изготавливают шлифовальные круги. Титанат бария (BaTiO_3) широко используется в пьезоэлектрических датчиках.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

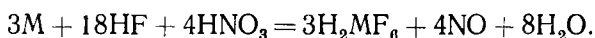
Металлы элементов IVB группы получают восстановлением хлоридов. Для этой цели используют магний или натрий:



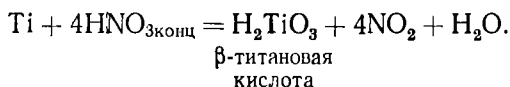
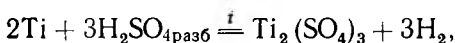
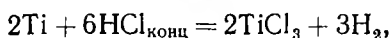
Для нужд металлургии титан и цирконий обычно выплавляют в виде ферротитана и ферроциркония. В чистом виде титан и цирконий получают путем термической диссоциации йодидов



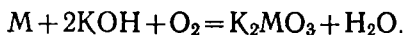
Титан, цирконий и гафний химически активны только при высоких температурах. Они соединяются с галогенами, кислородом, серой и другими металлоидами, в частности, энергично поглощают водород с образованием гидридов состава MH_2 . Все три металла растворимы в царской водке; лучшим их растворителем является смесь ($HF + HNO_3$):



Порошок титана медленно реагирует с HCl , H_2SO_4 и HNO_3 (без учета гидратации):



Все три металла можно перевести в растворимое состояние сплавлением со щелочами



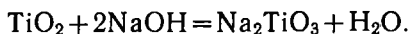
Титан и цирконий со многими металлами дают металлические (интерметаллические) соединения (например: $TiAl$, $TiNi$, Ti_3Cr_4 , $ZrCr_3$). Известны многочисленные сплавы титана с Be , Mg , Al , Ca и металлами d -элементов.

СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА

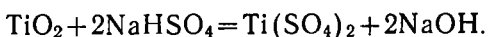
В соединениях титан преимущественно четырехвалентен. Известны его производные в состоянии окисления +3. Соединения $Ti(II)$ получить трудно; в водных растворах они неустойчивы. Из элементов IVA группы титан наиболее сильный комплексообразователь ($[TiO(H_2O)_4]^{2+}$, $[TiF_6]^{2-}$, $[TiCl_6]^{2-}$ и др.).

Соединения Ti (III) во многом похожи на Cr (III). Однако в отличие от Cr (III) как бинарные, так и комплексные соединения Ti (III) малопрочны.

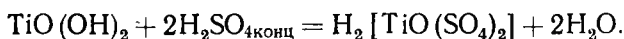
Чистый оксид титана (IV) TiO_2 бесцветен, при нагревании немного желтеет; даже в аморфном состоянии достаточно устойчив к агрессивным средам. Будучи амфотерным веществом, легко сплавляется со щелочами с образованием титанатов, например:



При сплавлении TiO_2 с гидросульфатом можно получить $Ti(SO_4)_2$:

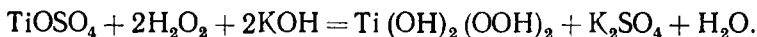
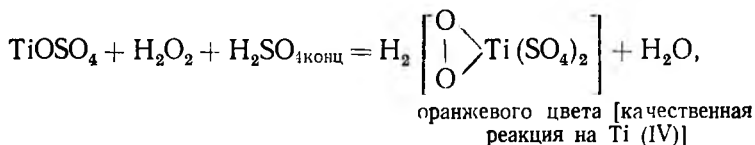


Сульфат титана (IV) в водном растворе переходит в оксосульфат $TiOSO_4$. При кипячении водного раствора $Ti(SO_4)_2$ образуется $Ti(OH)_4$, получивший название α -титановой кислоты (H_4TiO_4). Менее водную форму $TiO(OH)_2(H_2TiO_3)$ называют β -титановой кислотой. Обе формы похожи на аналогичные по составу кислоты олова (IV). β -Титановая кислота (как и β -оловянная кислота) получается при растворении титана в концентрированной азотной кислоте (см. выше). При воздействии на $TiO(OH)_2$ концентрированной серной кислотой получают комплексную титанилсерную кислоту:

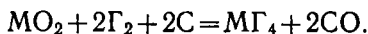


$H_2[TiO(SO_4)_2]$ устойчива только в кислой среде.

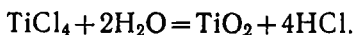
Производные титана при взаимодействии с пероксидом водорода образуют пероксосоединения, например:



Галогениды титана TiF_4 , как и других элементов IVB группы, получают восстановлением оксидов по реакции



Галогениды титана $TiCl_4$ ($T_{пл}$ 296 К) дымят во влажном воздухе. В воде гидролизуются нацело:

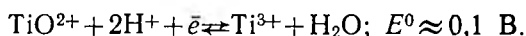


При недостатке воды можно получить $TiOCl_2$.

$TiBr_4$, TiI_4 — кристаллические вещества с молекулярной решеткой. Структура TiF_4 точно не установлена. TiF_4 в водном растворе дает достаточно устойчивые комплексные ионы состава $[TiF_6]^{2-}$.

Сульфид титана (IV) TiS_2 на воздухе при обычной температуре устойчив, водой не разлагается, при нагревании переходит в TiO_2 , а в токе водорода (или азота) — в низшие сульфиды Ti_2S_3 и TiS .

При восстановлении Ti (IV) в инертной среде образуются фиолетовые растворы иона Ti^{3+} :



Растворы Ti^{3+} используют как быстрые и мягкие восстановители. В кислых растворах этот ион существует в виде комплексов состава $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Оксид титана (III) — темно-фиолетового цвета. Ему отвечает основной гидроксид $Ti(OH)_3$.

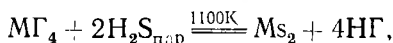
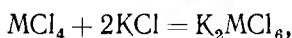
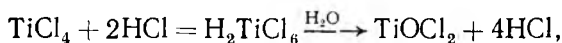
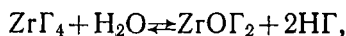
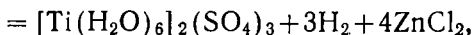
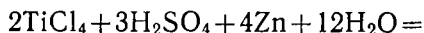
Ионы Ti (II) в водных растворах не существуют.

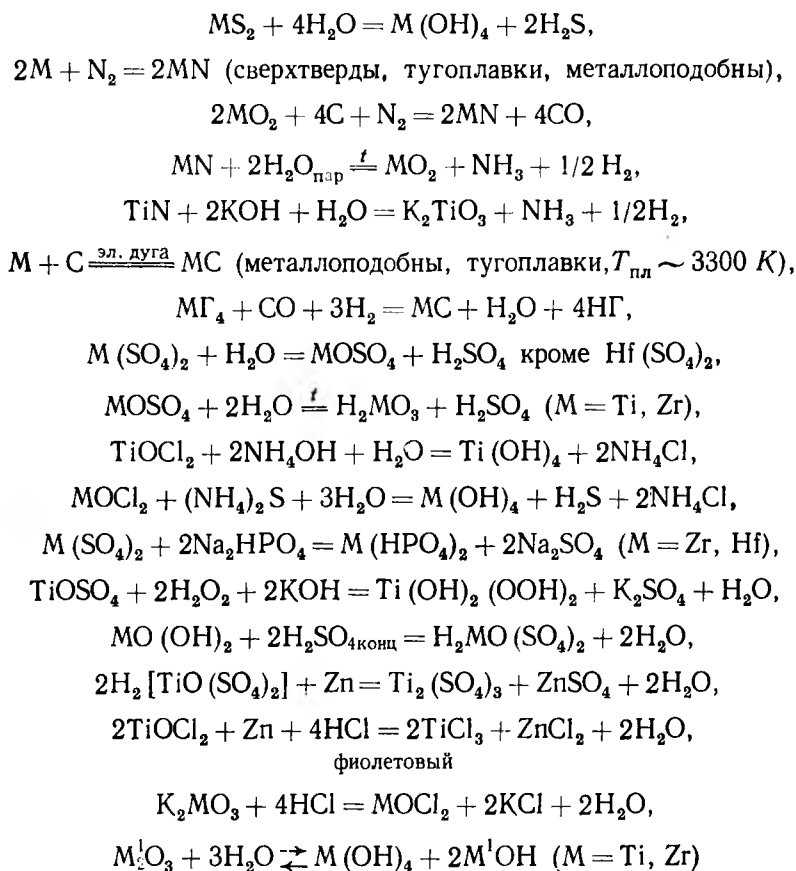
Титан — один из наиболее легких *d*-металлов. Все металлы IVB группы необычайно устойчивы к коррозии. В растворах титан (IV) и цирконий (IV) существуют в виде гидратированных ионов $(TiO)^{2+}$ и $(ZrO)^{2+}$. Гидроксиды Ti (IV) похожи на гидроксиды Sn (IV). Все производные Ti (IV) и Zr (IV) в воде гидролизуются. Гафний в растворах существует в основном в виде ионов Hf^{4+} . Соединения Ti (IV) в кислой среде можно перевести в соединения со степенью окисления +3. Существуют ионы состава $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Важнейшими соединениями элементов IVB являются галогениды, оксиды, карбиды.

Все элементы являются комплексообразователями. Наибольшая способность к комплексообразованию у титана. Основным типом комплексных соединений являются ацидокомплексы, в том числе и сложные пероксоацидокомплексы (например: $[TiO_2 \times (SO_4)_2]^{2-}$).

Главная область использования металлов IVA группы — создание конструкционных материалов для современной техники.

Дополнительные реакции с участием производных элементов IVB группы приведены ниже:





§ 15. VB ГРУППА. ВАНАДИЙ. НИОБИЙ. ТАНТАЛ

	V	Nb	Ta
Электронная конфигурация	3d ³ 4s ²	4d ³ 5s ²	5d ³ 6s ²
Ковалентный радиус, нм	0,122	0,134	0,134
Ионный радиус (+2), нм	0,054	0,064	0,064
Энергия ионизации, эВ	6,74	6,88	7,89
Сродство к электрону, эВ	0,63	1,13	0,15
T _{пл} , К	2173	2743	3269
T _{кип} , К	3673	5033	5773
Плотность, г/см ³	5,96	8,56	16,6
Электропроводность	4	5	6
Электроотрицательность	1,45	1,23	1,33
Степень окисления	2,3,4,5,	3,4,5	4,5
Содержание в земной коре, мас. %	2·10 ⁻²	3,2·10 ⁻⁶	2,4·10 ⁻⁵

Общие сведения. Ванадий достаточно широко распространен в природе, но очень распылен и практически не имеет своих ми-

нералов. Он содержится обычно в рудах железа $[(Fe, V)_3O_4]$. Ниобий и тантал встречаются в виде минералов колумбита $[(Fe, Nb)O_3]O_2$ и танталита $[(Fe, Ta)O_3]_2$.

Ванадий, ниобий, тантал — серые блестящие металлы, хорошо поддающиеся механической обработке. В компактном состоянии ванадий, ниобий и особенно тантал устойчивы к химическим воздействиям. Все три металла с водородом взаимодействуют с образованием твердых растворов.

Наиболее устойчивое состояние окисления +5. Тенденция к образованию устойчивых производных в низших степенях окисления, как и в случаях других переходных *d*-элементов, в ряду V—Nb—Ta падает.

Для ниобия и тантала характерны следующие типы соединений: M_2O_5 , $M^I(MO_3)$, $M_3^I(M_2O_7)$, $M_3^I(M_6O_{19})$, $M^I\Gamma_5$, $M^I(M\Gamma_6)$, $M_3^I(M\Gamma_8)$, $M^I\Gamma_3$, $M_3^I(MO\Gamma_6)$, $M_3^I(MO\Gamma_5)$, MO_2 , M_2O_4 , MCl_4 , MS_2 , MC , MB_2 .

Важнейшие соединения ванадия приведены ниже: V_2O_5 , $NaVO_3$, Na_2VO_4 , $(NH_4)_3V_3O_9$, VO_2NO_3 , $H[VO_2(O_2)]$, $K_3[V(O_2)_4]$, VOF_3 , V_2S_5 , VCl_4 , VS_2 , VO_2 , $V(OH)_4$, $VOSO_4$, $H_2[VO(SO_4)_2]$, $VOCl_2$, $VOBr_2$, V_2O_3 , $V(OH)_3$, V_2S_3 , $V\Gamma_3$, $M^I[V(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$, $M_3^I[V(C_2O_4)_3]$, $M_3^I[V(SCN)_6]VO$, VS , $[V(H_2O)_6]SO_4$, $K_4[V(CN)_6]$, а также VN , V_2N , VC , V_3C , VB_2 .

Важнейшими неорганическими соединениями элементов VB группы являются оксиды, фториды (оксофториды), хлориды, нитриды и карбиды. Оксиды MO_2 и M_2O_5 — амфотерные соединения. Nb_2O_5 и Ta_2O_5 нерастворимы в воде и устойчивы к воздействию кислот.

Энтальпии образования и температуры плавления оксидов элементов VB группы в степени окисления +5 приведены ниже.

	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
$-\Delta H_{сбр}$, кДж/моль	1600	1896	2045
$T_{пл}$, К	943	1793	2145

Кислоты в высшей степени окисления элементов VB группы не имеют определенного состава ($xM_2O_5 \cdot yH_2O$), для простоты обычно записываются в виде: HVO_3 (метаванадиевая), H_3VO_4 (ванадиевая), H_3NbO_4 (ниобиевая), H_3TaO_4 (танталовая). Соли этих кислот (ванадаты, ниобаты, танталаты) плохо растворимы в воде (растворимы в основном соли калия). Ниобаты и танталаты образуются при сплавлении оксидов с щелочами. Растворимые в воде ванадаты и особенно ниобаты и танталаты образуют сложные полимерные оксоанионы. Например: $(V_6O_{17})^{4-}$, $(Ta_6O_{19})^{8-}$, $(H_2Nb_6O_{19})^{6-}$, $(HNb_6O_{19})^{7-}$. Для подгруппы ванадия так же, как и для элементов подгруппы хрома, характерно образование пероксоанионов: $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ (желтый), $[Nb(O_2)]^{3+}$ (красный) и др.

Из оксидов низших степеней окисления представляют интерес NbO_2 и TaO_2 . Эти оксиды так же, как и оксиды Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , нерастворимы в воде и кислотах. В отличие от оксидов высшей

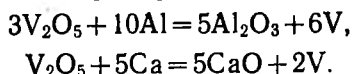
степени окисления элемента +5 эти оксиды — полимерные вещества, содержащие связь металл—металл.

Галогениды $MГ_5$ — довольно легкоплавкие и летучие вещества, представляющие собой кислоты Льюиса. Они взаимодействуют с нейтральными молекулами (донорами электронов). Фториды MF_5 и оксофториды MOF_3 со фторидами щелочных металлов дают достаточно устойчивые комплексные соединения. В воде галогениды $MГ_5$ нацело гидролизуются с образованием кислот $M_2O_5 \cdot xH_2O$. Наиболее важными тетрагалогенидами $MГ_4$ являются VCl_4 и $TaCl_4$. Галогениды ниобия и тантала низших степеней окисления представляют собой либо кластеры типа $(M_6Cl_{12})^{2+}$, $(M_6Cl_{12})^{3+}$, либо соединения переменного состава ($NbF_{2,5}$, $NbCl_{2,67}$, $TaCl_{2,9}$).

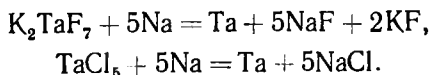
Все соединения ванадия токсичны. Ванадий, ниобий, тантал широко используются в металловедении: ванадий как легирующая добавка к стали, повышающая ее пластичность и устойчивость к истиранию; использование ниобия связано с его сверхпроводимостью. Ниобий и тантал применяются также в качестве материалов для сверхзвуковых самолетов и ракет, танталовая проволока внедряется в современной хирургии. Карбид ниобия наряду с карбидами вольфрама, хрома и других переходных металлов служит для получения жаростойких сверхтвердых сплавов. Соединения ванадия применяются в качестве катализаторов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ванадий и ниобий получают восстановлением их оксидов алюминием или кальцием. Например:



Тантал обычно получают восстановлением солей по реакции

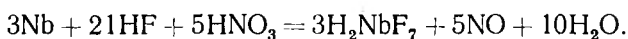


Химическая активность резко понижается от ванадия к ниобию, затем к танталу (по физическим и химическим свойствам тантал обнаруживает сходство с платиной). Все три металла при высоких температурах взаимодействуют с кислородом, галогенами, серой, азотом и другими металлоидами, в том числе поглощают водород с образованием соединений, по составу близких к формуле MH .

Продукты, образующиеся при взаимодействии металлов с галогенами, приведены ниже.

Элемент	F	Cl	Br	I
V	VF_5	VCl_4	VB_3	VI_3
Nb	NbF_5	$NbCl_5$	$NbBr_5$	—
Ta	TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$	—

Устойчивость ванадия к агрессивным средам много ниже, чем у ниобия и тантала. Ниобий и тантал растворяются лишь в смеси HNO_3 и HF :

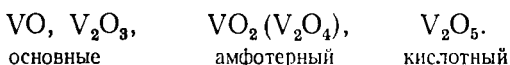


Ванадий хорошо растворим в кислотах-окислителях

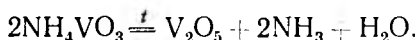


СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ

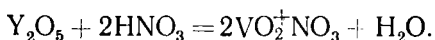
В кислородсодержащих производных ванадия устойчивости степени окисления является +5; в соединениях с галогенами +4. Формы и стехиометрия соединений низших степеней окисления аналогичны стоящим за ними в горизонтальном ряду металлам: Cr, Mn, Fe. Например, $[\text{V}(\text{SO}_4)_2]^{2+}$ аналогичен $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 - [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Все соединения ванадия в низших степенях окисления — сильные восстановители. По многообразию форм оксидов ванадий похож на азот:



Пентоксид V_2O_5 — ядовитый, без запаха и вкуса, оранжево-коричневый порошок, плохо растворимый в воде. Его легко получают по реакции

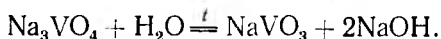
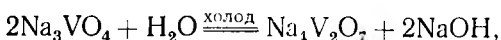


При растворении V_2O_5 в воде образуются (как и в случае P_2O_5) различные по составу кислоты с формулой $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Простейшим из них приписывают формулы: HVO_3 (метаванадиевая), H_3VO_4 (ванадиевая), $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (пированадиевая). V_2O_5 , будучи амфотерным, проявляет слабые основные свойства. Так, при взаимодействии с HNO_3 образуется нитрат VO_2NO_3 :

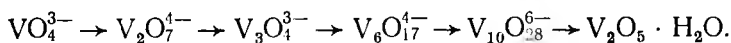


Метаванадиевая кислота, HVO_3 , имеет константу диссоциации $K = 1 \cdot 10^{-4}$. Метаванадаты — бесцветные, плохо растворимые вещества (кроме солей Na^+ , K^+). Ион VO_3^- легко полимеризуется с образованием триметаванадат-иона $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$ желтого цвета.

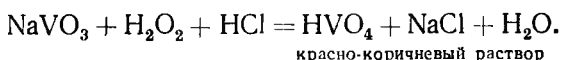
При растворении V_2O_5 в избытке щелочи образуются производные ванадиевой кислоты — ванадаты. Растворимые ванадаты гидролизуются: на холоду до пированадатов, при кипячении до метаванадатов:



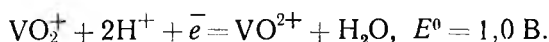
При подкислении ион VO_4^{3-} полимеризуется с образованием оксополианионов. С возрастанием pH можно получить следующие по составу оксоанионы:



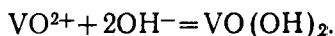
При воздействии на ванадаты пероксида водорода H_2O_2 образуются пероксованадаты



В отличие от производных Nb (V) и особенно Ta (V) производные V (V) легко восстановить в производные низших степеней окисления:

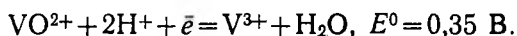


При добавлении щелочей к производным иона VO^{2+} выпадает амфотерный гидроксид $\text{VO}(\text{OH})_2$ желтого цвета:



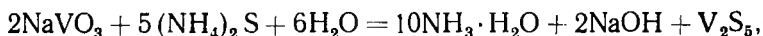
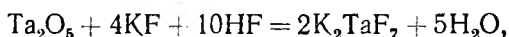
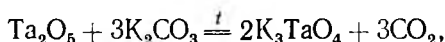
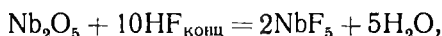
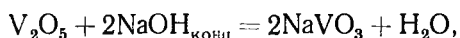
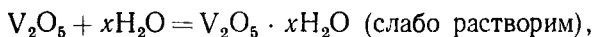
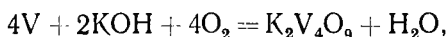
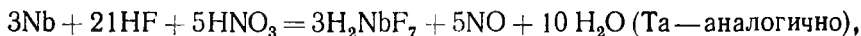
Гидратированный ион VO^{2+} — зеленого цвета (ион V^{4+} в водном растворе не существует).

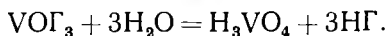
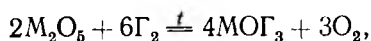
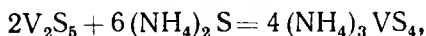
Наиболее важным бинарным соединением VO^{2+} является сульфат ванадия $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ионы VO_2^+ и VO^{2+} — хорошие комплексообразователи ($\text{KЧ}=6$). Производные V (III) получают восстановлением производных V (IV):



V^{3+} образует множество комплексов; важнейшими лигандами являются H_2O , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^- . Аквокомплекс $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ голубого цвета. Растворы производных V (III) неустойчивы. Еще менее устойчивы фиолетовые растворы соединений V (II).

Ниже приведены реакции производных подгруппы ванадия:





Для элементов VB группы характерны тугоплавкость, устойчивость по отношению к воздуху и воде, а ниобий, тантал и сплавы на их основе устойчивы и в агрессивных средах. Высоко тугоплавки и коррозионностойки их нитриды, карбиды, бориды. Гидратированные оксиды этих элементов имеют неопределенный состав $yM_2O_5 \cdot xH_2O$. Для оксоанионов в кислых растворах характерна полимеризация. Высшие галогениды и оксогалогениды ванадия и ниобия гидролизуются нацело. Ванадий в степени окисления +5 в кислой среде проявляет окислительные свойства. Для элементов этой подгруппы, как и для подгруппы хрома, характерно образование пероксокомплексов.

Ниобий и некоторые его сплавы обладают сверхпроводимостью. Основное применение металлы этих элементов находят в металлургии сталей и сплавов.

§ 16. VIB ГРУППА. ХРОМ. МОЛИБДЕН. ВОЛЬФРАМ

	Cr	Mo	W
Электронная конфигурация	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
Ковалентный радиус, нм	0,118	0,30	0,31
Ионный радиус, нм	0,62 (+3)	0,059 (+6)	0,060 (+6)
Энергия ионизации, эВ	6,77	7,10	7,98
Сродство к электрону, эВ	0,98	1,18	1,23
$T_{пл}$, К	2163	2893	3693
$T_{кип}$, К	2953	4903	6173
Плотность, г/см ³	7,10	10,22	19,35
Электропроводность	7	20	19
Электроотрицательность	1,56	1,30	140
Степень окисления	2,3,4,6	4,5,6	4,5,6
Содержание в земной коре, мас. %	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$

Общие сведения. В VIB группу входят элементы Cr, Mo, W. Важнейшим из этих элементов является хром (в переводе с греческого «краска»). По содержанию в земной коре Cr, Mo, W достаточно распространенные элементы, встречаются в виде соединений: $FeO \cdot Cr_2O_3$, $(Fe, Cr, Al)_2O_4$, $Ca_3Cr_4(SiO_3)_9$, MoS_2 , $CaMoO_4$, $CaWO_4$, $(xFe \cdot yMn)WO_4$ и др.

Основным сырьем для получения хрома является $FeO \cdot Cr_2O_3$ — хромистый железняк. Из молибденовых и вольфрамовых руд наиболее важными являются: MoS_2 — молибденовый блеск, $(xFe \cdot yMo)WO_4$ — вольфрамит, $CaWO_4$ — шеелит.

В компактном виде хром, молибден, вольфрам — серебристо-белые, блестящие металлы. В чистом виде хорошо поддаются механической обработке, но уже следы примесей придают им хрупкость. Технический хром — самый твердый металл. Металлы этой подгруппы имеют самые высокие температуры плавления и кипения, причем характерно их значительное возрастание при переходе от хрома к молибдену и особенно к вольфраму.

К воздуху и воде при комнатной температуре хром, молибден и вольфрам устойчивы. Химическая активность в ряду Cr—Mo—W падает. Высшее состояние окисления, как и у элементов главной группы, равно +6. Тенденция к образованию устойчивых соединений в высшей степени окисления в ряду Cr—Mo—W увеличивается, а в низшей — падает. Для хрома наиболее устойчивыми являются производные Cr (III), для молибдена и вольфрама — в степени окисления +6.

Наиболее важные соединения хрома, молибдена и вольфрама приведены ниже.

а. Оксиды и их важнейшие производные

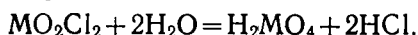
Степень окисления	Cr	Mo	W
+6	CrO ₃ H ₂ CrO ₄ , M ₂ ¹ CrO ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇ , M ₂ ¹ Cr ₂ O ₇ CrO ₂ F ₂ , CrO ₂ Cl ₂ , CrO ₂ Br ₂ CrO ₅ ,	MoO H ₂ MoO ₄ ·H ₂ O, H ₂ MoO ₄ MoO(SO ₄) ₂ , MoO ₂ Cl ₂ , MoOCl ₄ M ₂ ¹ MoO ₄ (молибдаты) M ₂ ¹ O·xMoO ₃ (K ₂ Mo ₃ O ₁₀) xM ₂ ¹ O·yMoO ₃ (x<y), например, $\sqrt{(NH_4)_{10}Mo_{12}O_{41}}$	WO ₃ H ₂ WO ₄ ·H ₂ O, H ₂ WO ₄ WO(SO ₄) ₂ , WO ₂ Cl ₂ , WOCl ₄ , M ₂ ¹ WO ₄ (вольфраматы), M ₂ ¹ O·xWO ₃ (Na ₂ W ₃ O ₁₀), xM ₂ ¹ O, yWO ₃ (Na ₁₀ W ₁₂ O ₄₁) WO ₂
+4	CrO ₂	MoO ₂	
+3	Cr ₂ O ₃ M ^{III} O·Cr ₂ O ₃ (шпинели) Cr(OH) ₃ M ^I Cr(OH) ₄ , M ₃ ¹ Cr(OH) ₆ , M ^I CrO ₂		
+2	Cr(OH) ₂ Соли: C ²⁺ X(X= =CH ₃ COO ⁻ , ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ и другие)		

6. Галогениды, сульфиды, нитриды

Cr				Mo				W			
Галогениды	Сульфиды	Нитриды	Карбиды	Галогениды	Сульфиды	Нитриды	Карбиды	Галогениды	Сульфиды	Нитриды	Карбиды
CrF ₄	Cr ₂ S ₃ CrS	CrN	Cr ₂ C Cr ₃ C ₂	MoF ₆ MoF ₅ MoCl ₅ MoCl ₄ MoBr ₄ MoBr ₃	MoS ₃	MoN	Mo ₂ C	WF ₆ WCl ₅ WBr ₅	WS ₃	WN	W ₂ C
CrCl ₃ CrBr ₃ CrI ₃ CrI ₂					MoS ₂	Mo ₂ N	MoC	WCl ₄ WBr ₄	WS ₂	W ₂ N	WC

Среди соединений Cr (III) следует указать также аквакомплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, аминоплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, смешанные аминоплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{(6-n)}(\text{NH}_3)_n]^{3+}$, ацидокомплекс $[\text{CrX}_6]^{3-}$, где $X = \text{F}^-$, Cl^- , NCS^- , CN^- и некоторые другие. Для молибдена и вольфрама известны комплексы в состоянии окисления +3, +4, +6, например: $\text{M}_3^1[\text{MF}_6]$, $\text{M}_3^1[\text{MCl}_6]$, $\text{M}_2^1[\text{MCl}_6]$, $\text{M}_2^1[\text{MCl}_6]$, $\text{M}_4^1[(\text{CN})_8]$, $\text{H}_4[\text{M}(\text{CN})_8]$, $\text{Cs}[\text{WF}_7]$, $\text{Rb}[\text{WF}_7]$ и др.

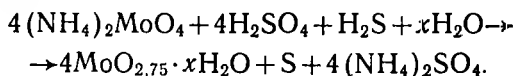
При взаимодействии оксидов с газообразным HCl образуются хлориды MO_2Cl_2 , разлагающиеся водой по схеме:



Высшие оксиды — кислотообразующие вещества. V_2O_5 растворим, а MoO_3 и WO_3 плохо растворимы в воде. В ряду кислот H_2CrO_4 (хромовая), H_2MoO_4 (молибденовая), H_2WO_4 (вольфрамовая) сила кислот падает. Большинство солей этих кислот плохо растворимы в воде (кроме солей Na^+ , K^+). При обработке щелочных растворов хроматов, молибдатов и вольфраматов 30% H_2O_2 получают пероксосоединения состава M_3^1MO_8 :



Если растворы молибдатов или вольфраматов обработать восстановителем (H_2S , HI и т. п.), то они окрашиваются в голубой цвет, обусловленный образованием так называемых синей — смесей оксидов неопределенного состава с промежуточной степенью окисления элемента от +5 до +6. Например, можно получить молибденовую синь состава $\text{MoO}_{2,75} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ по реакции



Эту реакцию используют для аналитического обнаружения молибдена.

Простейшие хроматы, молибдаты и вольфраматы обладают способностью давать изо- и гетерополиоксосоединения, например: $K_2Cr_2O_7$, $Na_2W_3O_{10}$, $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$, $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$. Эта способность особенно ярко выражена у молибдена и вольфрама.

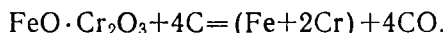
Сульфид хрома CrS_3 неизвестен. Трисульфиды молибдена и вольфрама обладают способностью растворяться в сульфиде аммония с образованием тиомолибдатов $(NH_4)_2MoS_4$ и тивольфрамов $(NH_4)_2MoS_4$.

Для металлов VIБ группы характерна способность образовывать с оксидом углерода (II) гексакарбонилы $M(CO)_6$. Производные низших степеней окисления в основном характерны для хрома.

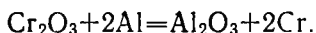
Металлы VIБ группы находят широкое применение в промышленности для производства специальных марок сталей и сплавов. Вольфрам является незаменимым материалом в электротехнической промышленности для изготовления нитей накаливания. Карбиды хрома и вольфрама обладают высокой твердостью и применяются для изготовления металлообрабатывающего инструмента. Молибден является микроэлементом-стимулятором роста растений. Соединения Cr (III) широко используются для производства минеральных и акварельных красок (Cr_2O_3 , $PbCrO_4$ и др.).

ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

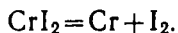
Исходным сырьем для получения хрома служит хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$. Для нужд промышленности обычно получают не чистый хром, а его сплав с железом (феррохром) по реакции



В чистом виде хром получают восстановлением оксида Cr (III) алюминием:

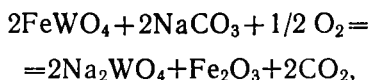


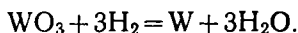
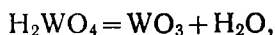
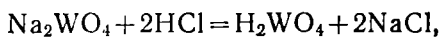
Хром особой чистоты получают либо электролизом солей, либо термическим разложением непрочных соединений, например:



Сырьем для получения молибдена и вольфрама служат MoS_2 и $FeWO_4$ соответственно. Эти руды сначала переводят в оксиды, а затем оксиды восстанавливают водородом. Полученный при этом порошок Mo(W) прессуют в стержни и путем нагревания в атмосфере водорода при температуре, близкой к $T_{пл}$, в результате получают компактный материал.

Ниже приведены схемы реакций получения порошка вольфрама:

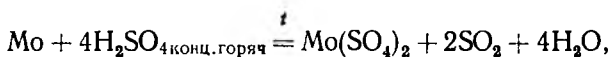
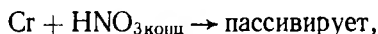
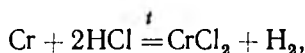




При переходе от Cr к W химическая активность металлов уменьшается.

Фтор со всеми металлами взаимодействует на холоду, хлор — только при нагревании. С бромом непосредственно взаимодействуют только хром и молибден, а с йодом образует йодиды только хром (CrI₃, CrI₄ — неустойчивы).

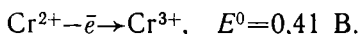
С кислородом, серой, азотом, углеродом, кремнием и другими менее активными металлоидами Cr, Mo, W взаимодействуют лишь при высокой температуре. С водородом *d*-металлы шестой группы химически не взаимодействуют. Воздействие на металлы кислот иллюстрируется схемами реакции:



СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Основными соединениями хрома являются производные Cr (III) и Cr (VI). Из других соединений следует отметить производные Cr (II).

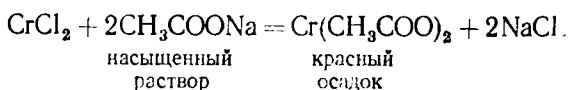
Производные Cr(II). Водные растворы, производных иона Cr(H₂O)₆²⁺ окрашены в небесно-голубой цвет. Поскольку степень окисления +2 не является устойчивой, производные иона Cr (II) — сильные восстановители:



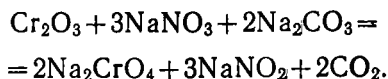
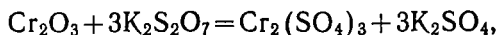
Ион Cr²⁺ стабилизируется нейтральными лигандами.

Лучшим исходным продуктом для получения производных Cr (II) является чистый металлический хром. Из водных растворов (без доступа воздуха) можно выделить: Cr(OH)₂ желтоватого цвета, а также соли CrCl₂·4H₂O, CrBr₂·6H₂O, Cr(ClO₄)₂·6H₂O, Cr(CH₃COO)₂·2H₂O.

Самой устойчивой солью Cr (II) является ацетат. Его получают по реакции



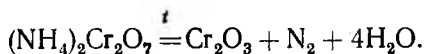
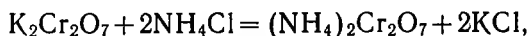
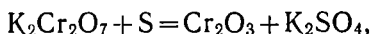
Производные Cr(III) (из-за близости ионных радиусов похожи на производные Al (III)). Cr_2O_3 ($T_{\text{пл(под давл.)}}=2548 \text{ K}$, $\Delta H=-1149 \text{ кДж/моль}$) — нерастворимый в воде и кислотах зеленый порошок. В растворимое состояние Cr_2O_3 можно перевести сплавлением с окислителями:



Cr_2O_3 образуется по реакции

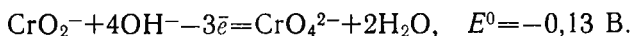


Обычно оксид хрома (III) получают восстановлением или разложением дихроматов:

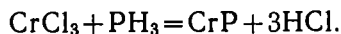
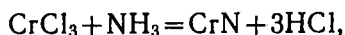
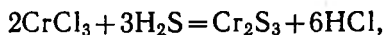


Cr_2O_3 с оксидами ряда металлов образует смешанные оксиды $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (шпинели). Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — плохо растворимое в воде амфотерное вещество, серовато-голубого цвета. При растворении его в кислотах образуются производные иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (фиолетового цвета), а при растворении в щелочах — производные хромитов $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ (зеленого цвета).

При прокаливании гидратированных хромитов образуются безводные хромиты, например, KCrO_2 . Хромиты в щелочной среде восстанавливаются до хроматов:



Важнейшим из производных Cr (III) является хлорид хрома (III). Безводный CrCl_3 используют для получения других производных хрома:

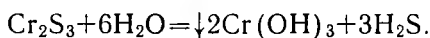
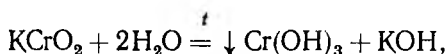


В зависимости от условий CrCl_3 из водных растворов кристаллизуется в виде одного из трех аквакомплексов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (сине-фиолетовый), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ (зеленый), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (желто-зеленый). Кроме устойчивых аквакомплексов Cr (III) образует достаточно устойчивые комплексы с NH_3 — $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, а также смешанные акваамминокомплексы, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3 \times (\text{NH}_3)_3]^+$.

Из других важных солей хрома следует отметить: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (хромовые квасцы).

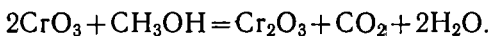
Все соли Cr (III) в водных растворах подвергаются гидролизу; в зависимости от концентрации и температуры образуются различные по составу и строению продукты гидролиза, в том числе и двухъядерные комплексные ионы $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}-(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$.

Соли слабых кислот Cr (III) хромиты, сульфиды, карбонаты гидролизуются нацело:

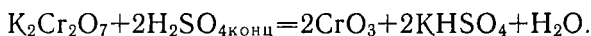


Производные Cr (III) применяются для производства красок и в кожевенной промышленности.

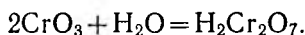
Производные Cr(VI). CrO_3 — малопрочное соединение, сильный окислитель. Взаимодействие CrO_3 с органическими веществами протекает бурно, часто со взрывом. В частности, бурно (со вспышками) идет реакция



Оксид хрома (VI) получают при взаимодействии дихромата калия с концентрированной серной кислотой:



CrO_3 энергично взаимодействует с водой с образованием дихромовой кислоты



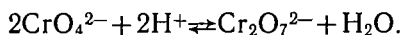
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ один из членов ряда кислот с общей формулой $\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{CrO}_3$, где $x = 1 \div 4$.

Наибольшее значение имеют хроматы и дихроматы — производные хромовой H_2CrO_4 и дихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислот соответственно; сами кислоты известны только в растворе. H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — сильные кислоты:

$$K_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = 2 \cdot 10^{-1}, \quad K_{\text{HCrO}_4^-} = 10^{-7},$$

$$K_{\text{HCr}_2\text{O}_7^-} = 2 \cdot 10^{-2}.$$

Дихроматы — продукты конденсации хроматов:

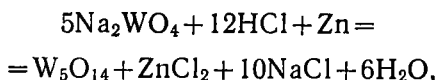
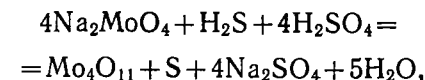
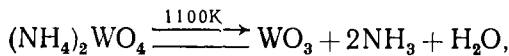
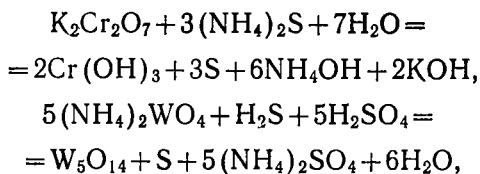
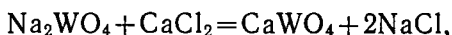
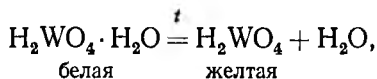
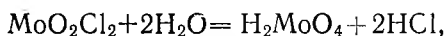
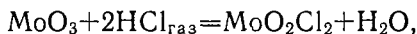
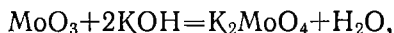
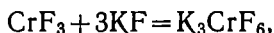
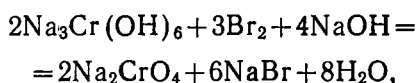
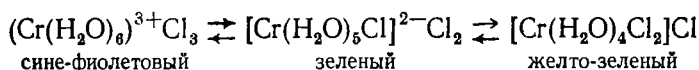
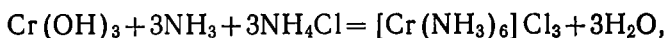
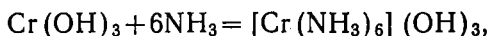
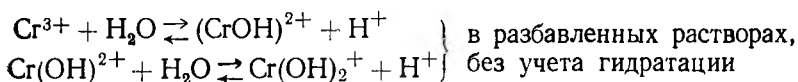
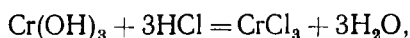
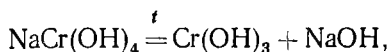


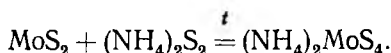
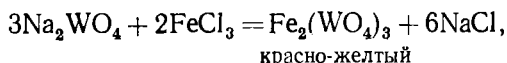
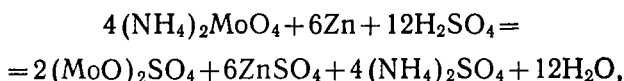
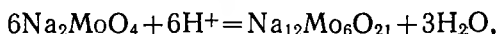
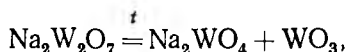
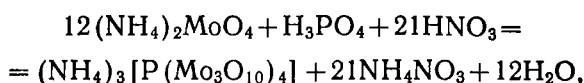
Дихромат-ион — сильный окислитель:



Смесь $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ (1:1) — хромпик — широко используется как сильное окислительное моющее средство.

Дополнительные реакции с участием производных элементов
 VI B группы:





Металлы элементов VIВ группы тугоплавки, характеризуются пониженной химической активностью. По ряду Cr—Mo—W химическая активность падает. С водородом эти металлы не взаимодействуют. Важнейшими производными хрома являются производные Cr (III) и Cr (VI), а молибдена и вольфрама — в степени окисления +6. Производные хрома (VI) — в кислой среде сильные окислители. Хроматы и особенно молибдаты и вольфраматы вступают в реакцию конденсации с образованием изополиоксо соединений состава $\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ и т. п. Для Mo (VI) и W (VI) весьма характерно образование гетерополиоксоанионов. Для Cr и Mo очень характерно образование пероксосоединений. Соединения хрома (III) по химическим свойствам похожи на производные алюминия. Хром, молибден, вольфрам — важнейшие материалы современной техники.

§ 17. VIВ ГРУППА. МАРГАНЕЦ. ТЕХНЕЦИЙ. РЕНИЙ

	Mn	Tc	Re
Электронная конфигурация	3d ⁵ 4s ²	4d ⁵ 5s ²	5d ⁵ 6s ²
Ковалентный радиус, нм	0,117	0,127	0,128
Ионный радиус, нм	0,053(+2)	0,064(+4)	0,063(+4)
Энергия ионизации, эВ	7,44	7,28	7,88
Сродство к электрону, эВ	-0,97	0,99	0,38
T _{пл} , К	1518	2473	3453
T _{кип} , К	2353	4873	5915
Плотность, г/см ³	7,44	11,79	10,4
Электроотрицательность	1,60	1,36	1,46
Степень окисления	2,3,4,6,7	4,6,7	4,6,7
Содержание в земной коре, мас. %	0,10	—	1,0 · 10 ⁻⁷

Общие сведения. VIIA группа включает *d*-элементы: марганец, технеций и рений. Технеций (экамарганец, предсказан Менделеевым) получен в 1937 г. искусственно при облучении молибдена нейтронами. Рений (открыт в 1925 г.) принадлежит к числу самых редких элементов. Марганец — самый распространенный после железа элемент в природе. Наиболее важной марганцевой рудой является пиролюзит MnO_2 . Из других руд следует указать браунит Mn_2O_3 , манганит $MnO(OH)$ и гаусманит Mn_3O_4 . Важное значение имеют также $MnCO_3$ (марганцевый шпат) и MnS_2 (марганцовый колчедан). Среди других можно отметить смешанный сульфид марганца и рения $(MnRe)_S_2$, а также Mn_2SiO_3 .

Сходство элементов подгруппы марганца с галогенами весьма невелико. Можно отметить лишь сходство в свойствах $HMnO_4$ и $HClO_4$, Mn_2O_7 и Cl_2O_7 . Свойства кислородных соединений рения уже совсем не похожи на малопрочные соединения галогенов. Все соединения Re (VII) экзотермические; достаточной прочностью характеризуются и производные рения +4.

Марганец в других степенях окисления похож на соседние с ним по ряду переходные элементы — хром и особенно железо. Технеций по свойствам стоит ближе к рению.

Важнейшие производные элементов подгруппы марганца приведены ниже.

Mn	Tc	Re
$MnCl_2$, $MnSO_4$, $MnCO_3$, $Mn(NO_3)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$, $(NH_4)MnPO_4$, MnS , MnC_2O_4 , $Mn(SCN)_2$, $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4 , $M_4^1[Mn(CN)_6]$, $H_4[Mn(CN)_6]$ Mn_2O_3 , $MnCl_3$, $M_2^1MnCl_5$ (двойные соли) MnO_2 , $M_2^1MnX_8$ (хлоро- и фторо- производные) $M_2^1MnO_4$, где M^1 = щелочной металл M^1MnO_4 ($M^1 = K, Rb, Cs$)	TcO_2 , $(NH_4)_2[TcCl_6]$, $K_2[TcCl_6]$ $HTcO_4$, M^1TcO_4 ($M = NH_4^+$, K^+), $TcOF_5$, TcO_3Cl	ReO_2 , $Re(OH)_4$, ReF_4 , ReS_2 , $M_2^1[ReCl_6]$ $ReOF_4$, $ReOCl_4$, $M_2^1[ReOCl_6]$, ReF_6 Re_2O_7 , $H[ReO_4]$, $M^1[ReO_4]$

В табл. 17.42 приведены энтальпии образования оксидов, сульфидов и некоторых других соединений марганца и рения.

Оксиды элементов подгруппы марганца в высшей степени окисления растворяются в воде с образованием сильных кислот: $HMnO_4$ — марганцевой, $HTcO_4$ — технециевой, $HReO_4$ — рениевой. Производные этих кислот, как правило, растворимы в воде; слабо растворяются лишь соли K^+ , Cs^+ , Rb^+ . Ионы MnO_4^- , TcO_4^-

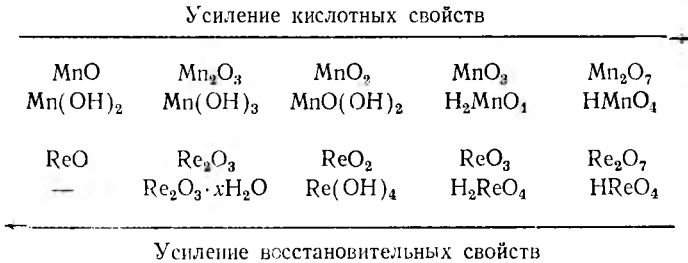
Энтальпии образования соединений марганца и рения ($-\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль)

MnO	Mn ₂ O ₄	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	Mn ₂ O ₇	ReO ₃	Re ₂ O ₇
389,2	988,6	972,7	524,2	690,7	344,9	1243,6
MnCl ₂	MnS ₂	MnS	Mn ₂ Se	Mn ₆ N ₂	ReS ₂	
471,1	208,2	186,4	109,9	241,6	294,7	

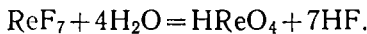
окрашены соответственно в фиолетовый и розовый цвета, ион ReO₄ бесцветен.

Перманганаты — очень неустойчивые соединения, сильные окислители. В отличие от перманганатов соли рениевой кислоты (перренаты) устойчивы, являются лишь слабыми окислителями. Соединения Mn (VI) также сильные окислители; для соединений Re (VI) и Tc (VI) характерна восстановительная активность.

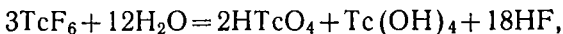
В целом тенденция в изменении кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений марганца и рения выражены схемой:



Галогениды, соответствующие высшим степеням окисления, летучи, растворимы в органических растворителях и нацело гидролизуются. Например:



Галогениды, оксиды и оксогалогениды элементов подгруппы марганца в степени окисления +6 все (кроме ReO₃) разлагаются водой по окислительно-восстановительной реакции диспропорционирования:



Оксид рения (VI) с водой и кислотами не взаимодействует; со щелочами идет реакция

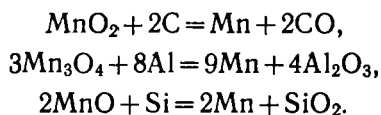


Марганец — один из важнейших металлов современной техники. До 90% Mn идет на производство высококачественных сталей. Он является важной добавкой к специальным сплавам меди, железа и никеля, и прежде всего к бронзам и магнитным материалам. Широко используются такие производные марганца, как $KMnO_4$ (окисляющее, отбеливающее и дезинфицирующее средство), $MnCO_3$, $MnCl_2$, $MnSO_4$ (в производстве красителей, в сельском хозяйстве как стимуляторы роста растений).

Рений служит заменителем иридия в платиновых сплавах (при изготовлении электродов, термодар). Добавка Re к вольфраму делает нить накаливания более долговечной. Рений используется также для изготовления наконечников перьев авторучек.

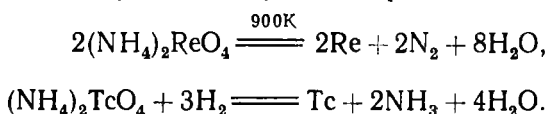
ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Марганец получают обычно восстановлением оксидов, например:

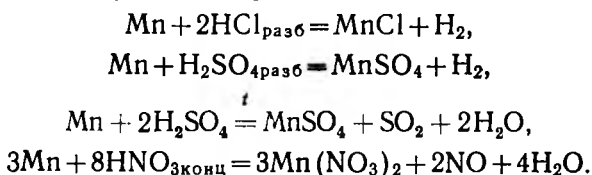


Для промышленных целей марганец получают в виде ферромарганца (при совместном восстановлении оксидов марганца и железа). Ферромарганец содержит до 80% Mn.

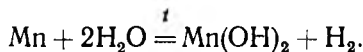
Рений и технеций удобно получить по реакции



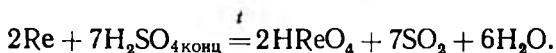
Марганец, технеций, рений — типичные *d*-металлы. В ряду напряжения марганец ($E^0 = -1,1$ В) стоит левее водорода, он активно взаимодействует с минеральными кислотами:



В состоянии чистого порошка марганец вступает в реакцию с водяным паром:



Технеций и рений в ряду напряжения стоят за водородом, поэтому их растворить можно только в окислительных средах, например:



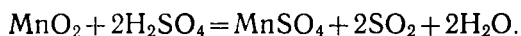
Из-за высокой восстановительной активности марганец легко окисляется. В токе хлора образуется $MnCl_2$. Марганец непосредственно соединяется также с бромом и йодом, при этом образуются $MnBr_2$ и MnI_2 соответственно. Очень энергично марганец реагирует с фтором с образованием MnF_3 и MnF_2 . При 1500 К он взаимодействует с азотом, при этом образуется нитрид состава Mn_3N_2 ; непосредственно марганец соединяется также с серой, углеродом, кремнием и бором.

С водородом Mn не взаимодействует. Металлический рений обладает относительной химической инертностью. На воздухе он устойчив; компактный рений окисляется лишь выше 1300 К порошкообразный при слабом нагревании в токе кислорода; при окислении образуется летучий оксид Re_2O_7 (при неполном окислении образуется ReO_2). При нагревании рений взаимодействует также с фтором (ReF_6), бромом (Re_3Br_9), хлором ($ReCl_5$), серой (ReS_2). Рений не образует карбидов. С водородом рений, как и марганец, не взаимодействует, неизвестны его соединения и с азотом. С фосфором он образует ряд соединений (Re_2P , ReP_2 и др.). Марганец и рений способны образовывать карбонилы: $(Mn(CO)_5)_2$, $(Re(CO)_5)_2$. Металлический рений по механическим свойствам похож на платину. Технеций по химическим свойствам похож на рений.

СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА

Марганец — важнейший элемент VIIБ группы. Основными соединениями марганца являются производные $Mn(II)$, $Mn(IV)$, $Mn(VII)$. Из других соединений следует отметить оксид и гидроксид $Mn(III)$, смешанный оксид Mn_3O_4 и MnO_3 , а также марганцевую кислоту H_2MnO_4 и ее соли — манганаты. Основным исходным продуктом получения соединений марганца служит пиролюзит MnO_2 .

Производные $Mn(II)$. При нагревании MnO_2 в токе водорода можно получить нерастворимый в воде оксид MnO зеленого цвета. При растворении пиролюзита в кислотах получают соли $Mn(II)$:



Соли марганца (II) окрашены в розовый цвет гидратированного иона $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Из солей получают нерастворимый в воде основной гидроксид марганца $Mn(OH)_2$ белого цвета. Соли марганца (II), как правило, растворимы в воде. В сухом состоянии и в водном растворе в присутствии кислоты соли $Mn(II)$ устойчивы. В нейтральных растворах они частично гидролизуются. В присутствии сильных окислителей (PbO_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$) могут быть переведены в производные $Mn(VII)$.

Цианиды и тиоцианиды марганца (II) способны образовывать в присутствии большого избытка ионов щелочных металлов ком-

плексные соединения $Mn^{II}[Mn(CN)_6]$ и $Mn^{II}[Mn(SCN)_6]$ соответственно.

Из труднорастворимых соединений $Mn(II)$ следует указать сульфид, фосфат и карбонат марганца. Наиболее устойчивым соединением является сульфат марганца (II). С сульфатами щелочных металлов $MnSO_4$ образует двойные соли с общей формулой $M_2^{II}Mn(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ ($x=2, 4$ и 6).

Наиболее удобным методом определения $Mn(II)$ является выделение его в виде NH_4MnPO_4 (в качественном анализе) и в виде $Mn_2P_2O_7$ (в количественном анализе).

Производные $Mn(III)$. При нагревании MnO_2 до высокой температуры получают нерастворимый в воде оксид Mn_2O_3 черного цвета. В природе он встречается в виде $MnO(OH)_2$ ($=Mn_2O_3 \cdot H_2O$) — бурой марганцевой руды. $MnO(OH)_2$ изоморфен гетиту $FeO(OH)_2$ и диспору $AlO(OH)_2$.

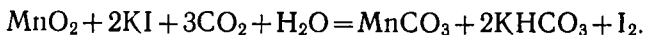
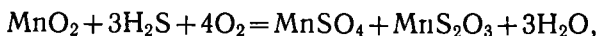
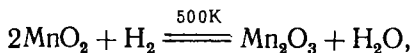
Гидроксид $Mn(OH)_3$ — слабое основание. Его производные малохарактерны. При растворении $Mn(OH)_3$ в соответствующих кислотах можно получить $MnCl_3$, $Mn_2(SO_4)_3$, $MnPO_4$ и некоторые другие соединения ($MnPO_4$ нерастворим в воде).

Сульфат марганца (III) с сульфатами щелочных металлов образует двойные соли с общей формулой $M^{II}Mn(SO_4)_2$. Все простые соли $Mn(III)$ малоустойчивы. В кислых растворах они восстанавливаются до $Mn(II)$; в нейтральных растворах полностью гидролизуются до $Mn(OH)_3$.

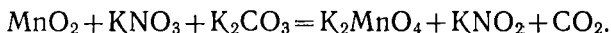
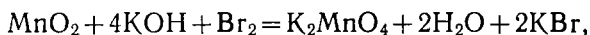
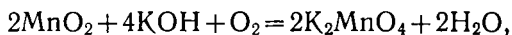
Производные $Mn(IV)$. Устойчивым соединением $Mn(IV)$ является лишь MnO_2 . Оксид марганца (IV) — амфотерное соединение, не растворимое в воде. Кислотная и основная функции MnO_2 выражены слабо. Простые соли $Mn(IV)$ очень неустойчивы. Большинство из них известно в виде координационных соединений с общей формулой $M_2^{II}MnX_6$ (где X, как правило, Cl^- , F^-); последние также недостаточно устойчивы. Из простых солей получены MnF_4 , $MnCl_4$, $Mn(SO_4)_2$. Осадить $MnCl_4$ и $Mn(SO_4)_2$ из водных растворов не представляется возможным. Они разлагаются по реакции



MnO_2 соединяется с оксидами других металлов в самых разных соотношениях, например с оксидом кальция образуются $CaO \cdot MnO_2$ ($CaMnO_3$), $2CaO \cdot MnO_2$ (Ca_2MnO_4), $CaO \cdot 3MnO_2$ ($CaMn_3 \cdot O_{10}$) и др. Подобные соединения марганца называют манганитами. MnO_2 — окислитель; окисляет H_2 , H_2S , SO_2 , C, CO, NO_2 , а также хлориды, бромиды и йодиды:

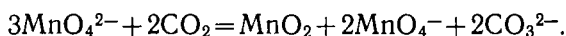


При сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей образуются соли Mn(VI) — манганаты:

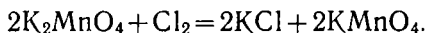


H_2MnO_4 в свободном состоянии неизвестна; не получен и оксид Mn(VI) — MnO_3 .

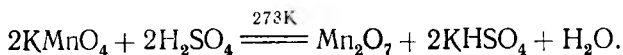
Растворы манганатов окрашены в темно-зеленый цвет иона MnO_4^{2-} . Известны лишь манганаты щелочных металлов. Они хорошо растворимы в растворах щелочей. В воде и растворах слабых кислот манганаты диспропорционируют:



Все производные Mn(VI) являются окислителями и легко восстанавливаются в щелочной среде до MnO_2 , в кислой — до солей Mn(II) . Производные Mn(VI) можно окислить до Mn(VII) , например:



Производные Mn(VII) — сильные окислители. Оксид Mn_2O_7 выделяется в виде зеленовато-черной маслянистой жидкости при действии 90%-ного раствора H_2SO_4 на KMnO_4 по реакции



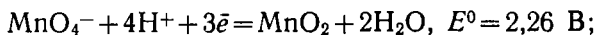
Он устойчив ниже 273 К. При более высоких температурах Mn_2O_7 разлагается со взрывом на MnO_2 и O_2 . Спирт при соприкосновении с Mn_2O_7 воспламеняется. Mn_2O_7 растворим в воде. Отвечающая ему марганцевая кислота HMnO_4 известна только в растворе с концентрацией, не превышающей 20% (выше этой концентрации она разлагается на MnO_2 и O_2).

HMnO_4 — сильная кислота. Соли марганцевой кислоты (перманганаты) окрашены в малиновый цвет иона MnO_4^- . Наиболее важным среди перманганатов является перманганат калия. Он умеренно растворим в воде (при 298 К в 100 г воды растворяется 6 г KMnO_4). При нагревании разлагается по реакции

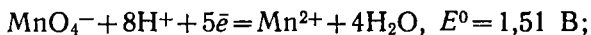


KMnO_4 — сильный окислитель. Характер восстановления KMnO_4 в зависимости от среды иллюстрируется следующими полуреакциями:

в нейтральной и слабокислой среде



в кислой среде

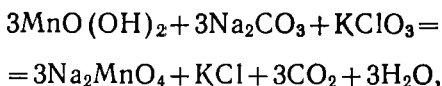
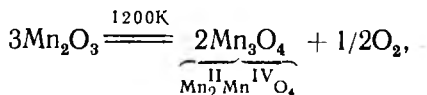
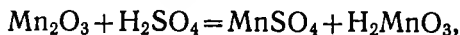
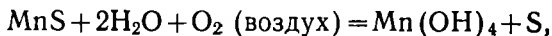
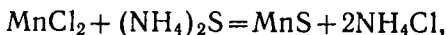
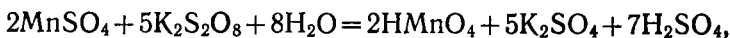
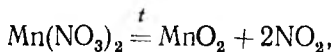
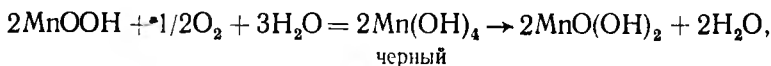
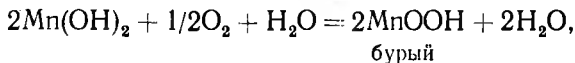
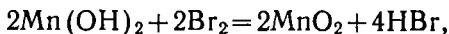
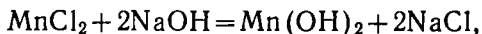
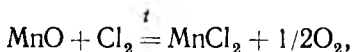
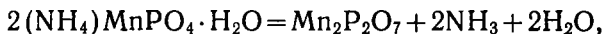
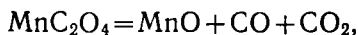
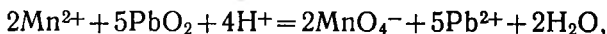


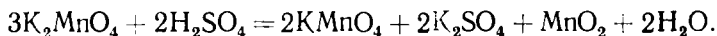
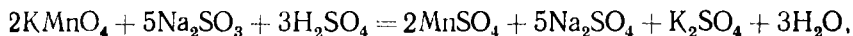
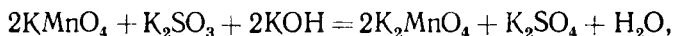
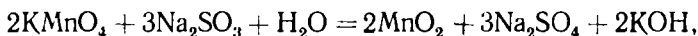
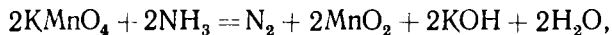
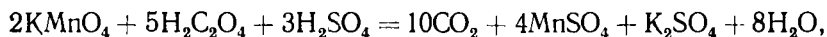
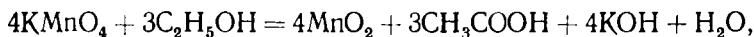
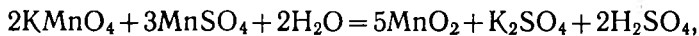
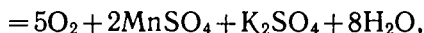
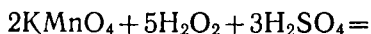
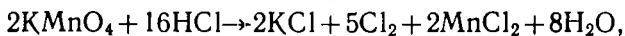
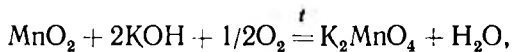
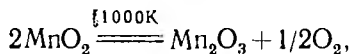
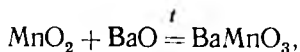
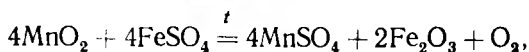
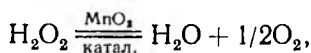
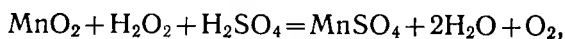
в сильнощелочной среде



Раствором KMnO_4 протравливают различные сорта древесины. Он используется для очистки CO_2 при приготовлении минеральной воды; 4% KMnO_4 находит применение в медицине. Как сильный окислитель он используется в технике и лабораторной практике.

Ниже приведены дополнительные примеры реакций с участием производных VIIБ группы:





Элементы подгруппы марганца — типичные *d*-металлы. Марганец достаточно реакционноспособный металл. В ряду Mn, Te, Re реакционная способность падает. Для марганца характерен широкий набор степеней окисления. В соответствии с устойчивой степенью окисления важнейшими соединениями марганца являются производные Mn (II) и MnO₂; для рения — производные Re (IV) и соли рениевой кислоты. Соединения Mn (IV), Mn (VI), Mn (VII) — сильные окислители. Производные рения даже в степени окисления +7 являются слабыми окислителями.

Большинство важнейших производных элементов подгруппы марганца растворимо в воде. Элементы подгруппы марганца не взаимодействуют с водородом. Специфическими производными элементов подгруппы марганца являются карбонилы [M(CO)₅]₂. Марганец является важной добавкой ко многим специальным маркам сталей и сплавов. Рений — важная добавка к иридию; сплавы рения с иридием используются как заменители платины

§ 18. VIII Б ГРУППА. ЖЕЛЕЗО. КОБАЛЬТ. НИКЕЛЬ. ПЛАТИНОИДЫ

ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ

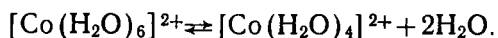
	Fe	Co	Ni
Электронная конфигурация	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
Ковалентный радиус, нм	0,117	0,116	0,115
Ионный радиус, нм	0,065(+3)	0,065(+2)	0,069(+2)
Энергия ионизации, эВ	7,89	7,87	7,63
Сродство к электрону, эВ	0,58	0,94	1,28
$T_{пл}$, К	1812	1765	1788
$T_{кип}$, К	3143	3263	3173
Плотность, г/см ³	7,87	8,84	8,91
Электропроводность	10	10	14
Электроотрицательность	1,64	1,70	1,75
Степень окисления	2,3,6	2,3	2,3
Содержание в земной коре, мас. %	4,7	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Общие сведения. Железо — один из самых распространенных металлов на земле. Основная часть железа в природе находится в виде кислородных соединений Fe_2O_3 (гематит), $(Fe^{II}, Fe^{III})_3O_4$ (магнетит), $Fe_2O_3 \cdot 2Fe(OH)_3$ (бурый железняк). Значительные количества железа встречаются в виде минерала сидерита ($FeCO_3$) и пирита (FeS_2). Для кобальта и никеля (отчасти и железа) характерно совместное нахождение с серой и мышьяком: $CoAsS$, NiS , $CaAsS_2$, NiS , $FeAsS$, $(FeCo)AsS$.

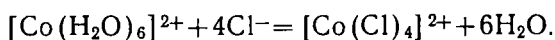
В чистом состоянии Fe, Co и Ni — блестящие белые металлы с сероватым (Fe, Co) и серебристым (Ni) оттенком. Кобальт несколько тверд и хрупок, железо, никель легко куются и прокатываются. Fe, Co, Ni — сильные ферромагнетики.

В ряду Fe—Co—Ni высшая устойчивая степень окисления падает. Наиболее устойчивой степенью окисления Co и Ni является +2, Fe — +3 (для кобальта и никеля степень окисления +3 характерна только для низкоспиновых комплексов). Все элементы VIII Б группы, в том числе Fe, Co, Ni, сильные комплексообразователи. Для железа в основном характерны октаэдрические комплексы; для никеля и особенно кобальта известны как октаэдрические, так и тетраэдрические комплексы.

Co (II) образует тетраэдрические комплексы (d^7 -конфигурация) легче, чем все другие ионы переходных металлов. Различия между комплексными ионами кобальта с КЧ=6 и КЧ=4 невелико. В водном растворе, например, наряду с основным ионом $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ розового цвета обнаруживается хотя и малая, но конечная концентрация $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ (синего цвета):



При добавлении к розовым растворам иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ избытка хлорид-иона образуется синий тетраэдрический комплекс $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$:



Большинство комплексов никеля ($\text{КЧ}=4$) — плоские квадраты (d^8 -конфигурация). Тетраэдрические комплексы никеля немногочисленны. К числу таких относятся комплексы $[\text{NiF}_4]^{2-}$ (F — ион галогена). Для Ni (II) очень характерны хелатные комплексы, в том числе с ЭДТА. Важнейшими неорганическими лигандами Fe, Co и Ni являются CN^- , H_2O , NH_3 , а также NO (для Fe^{2+}). Ниже приведены основные классы соединений элементов семейства железа и некоторые их важнейшие представители.

Оксиды: MO , M_3O_4 , M_2O_3 ;

гидроксиды: $\text{M}(\text{OH})_2$, $\text{M}(\text{OH})_3$;

соли: хлориды, бромиды, фториды, сульфаты, нитраты и т. д.;

сложные оксиды: $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2\text{O}_4$, $\text{M}^{\text{III}}\text{MO}_3$ и др.;

ионы в водных растворах: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (желтый), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (зеленый), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (розовый);

комплексные соединения: $\text{M}_4[\text{M}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}=\text{Fe}^{2+}$, Co^{2+}), $\text{M}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}$, Co^{3+}), $\text{M}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{M}_2[\text{Fe}^{3+} \cdot (\text{CN})_5\text{X}]$ — пруссидные соединения ($\text{X}=\text{NO}$, NH_3 , H_2O , NO_2^- , SCN^- , SO_3^{2-} , NOS^-), $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$;

двойные соли: $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

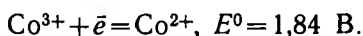
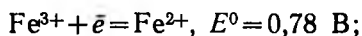
сульфиды: $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$, Fe_2S_3 , MS ;

карбонаты: FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, $[\text{M}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$ (где $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, Co^{2+}) и некоторые другие, например $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Сопоставление — $\Delta G_{\text{обр}}$ (кДж/моль) оксидов, хлоридов и сульфидов элементов семейства железа:

FeO	CoO	NiO
243,1	214,5	211,5
FeCl ₂	CoCl ₂	NiCl ₂
302,2	267,1	257,9
FeS	CoS	NiS
100,5	84,43	76,9

Оксиды MO нерастворимы в воде и щелочах. Отвечающие им гидроксиды $M(OH)_2$ получают при воздействии на соли этих металлов сильными щелочами. $Fe(OH)_2$ (белого цвета), на воздухе быстро бурет за счет перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} ; $Ni(OH)_2$ (зеленого цвета) устойчив на воздухе; $Co(OH)_2$ (розовый) воздухом медленно окисляется

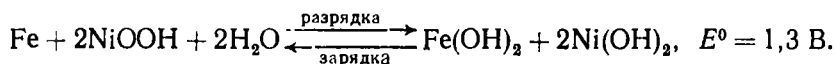


Из оксидов M_2O_3 важнейшим является Fe_2O_3 . Некоторые природные разновидности этого оксида используются в качестве минеральных красок (железный сурик, охра). При прокаливании Fe_2O_3 образуется черный оксид Fe_3O_4 .

Гидроксиды $M(OH)_3$ существуют в нескольких формах. Одна из них — $MOOH$. $FeOOH$ встречается в природе. Черно-коричневый осадок $Co(OH)_3$ легко получить при окислении $Co(OH)_2$. $Ni(OH)_3$ (черного цвета) можно получить при окислении $Ni(OH)_2$ лишь сильными окислителями, такими как Br_2 , $NaOCl$. Гидроксид $Fe(OH)_3$ обычно получают из солей $Fe(III)$.

$M(OH)_3$ — основные гидроксиды; гидроксиды $Co(III)$ и $Ni(III)$ можно растворить в концентрированных щелочах, при этом образуются комплексные соединения состава $[M(OH)_4]^{2-}$.

$Ni(OH)_3$ — сильный окислитель; применяется при изготовлении железо-никелевых щелочных аккумуляторов. В таком аккумуляторе имеет место реакция



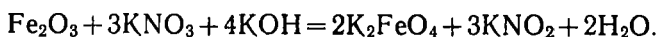
Большинство солей элементов семейства железа растворимо в воде (нерастворимы карбонаты, фосфаты, силикаты и некоторые другие). Растворы солей Fe^{3+} (желтого цвета) из-за гидролиза имеют сильно кислую реакцию. При действии восстановителей ($SnCl_2$, H_2S , Zn , KI) в присутствии соли $Fe(III)$ можно перевести в соли $Fe(II)$. Например, количественно протекает реакция



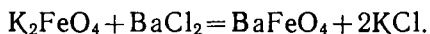
Эта реакция лежит в основе объемных методов определения Fe^{3+} .

Важнейшими солями элементов семейства железа являются хлориды, нитраты и сульфаты.

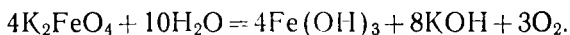
Из производных других степеней окисления рассматриваемых элементов представляют интерес соединения $Fe(VI)$ — ферраты — производные неизвестной железной кислоты H_2FeO_4 . Их получают при сплавлении Fe_2O_3 с сильными окислителями в присутствии щелочей, например:



Ферраты щелочных металлов — легкорастворимые соединения. При воздействии на K_2FeO_4 солей Ba^{2+} выпадает фиолетово-красный осадок $BaFeO_4$:

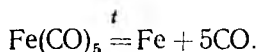


В водном растворе ферраты разлагаются:



ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

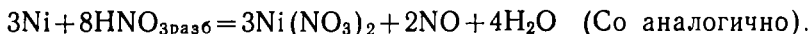
Химически чистые Fe, Co и Ni получают электролизом солей или восстановлением оксидов водородом. Железо получают также разложением пентакарбонила $Fe(CO)_5$:



Железо, полученное из пентакарбонила, называют «карбонильным». Для нужд техники используется не чистое, а техническое железо, представляющее собой сплав железа с углеродом (см. ниже).

Железо, кобальт, никель — металлы средней химической активности. В отсутствие влаги они не реагируют даже с активными металлоидами. При нагревании взаимодействие этих металлов с металлоидами (O_2 , S, Cl_2 , Br_2) протекает энергично. С азотом все три металла не взаимодействуют. Нитриды получают при воздействии на порошки этих металлов газообразным NH_3 . Fe, Co, особенно Ni, при повышенных температурах поглощают значительное количество водорода. Выделенные из соединений в состоянии мелкодисперсных порошков Fe, Co, Ni обладают пирофорными свойствами — самовоспламеняются на воздухе при обычной температуре.

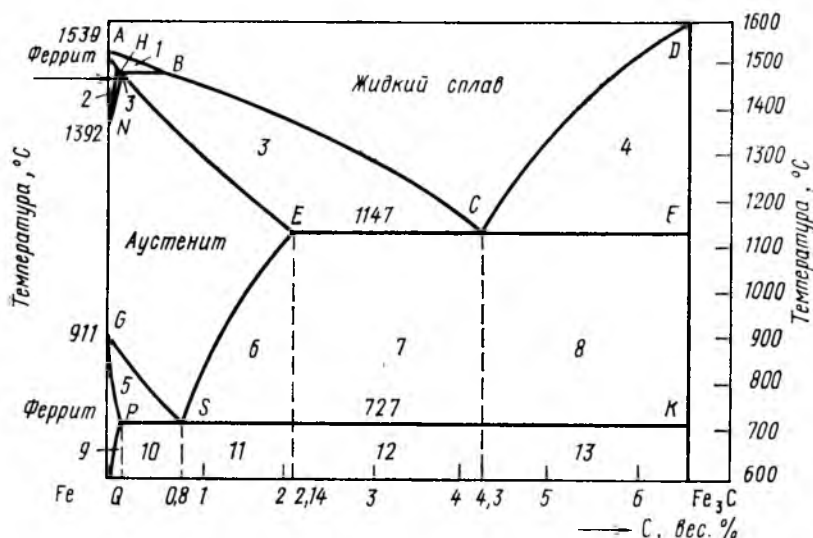
Железо легко растворяется в разбавленных кислотах с образованием иона $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ и выделением H_2 . Кобальт и никель легко растворяются лишь в окислительных средах:



При воздействии концентрированных кислот (H_2SO_4 , HNO_3) железо покрывается защитной плотной пленкой оксида (пассивируется).

Техническое железо из-за повышенной электрохимической активности на воздухе подвергается коррозии. Образующийся при этом на железных изделиях слой рыхлой непрочной ржавчины состоит главным образом из $FeO(OH)$. Из-за коррозии в мире ежегодно теряется не менее 20 мас. % всей его добычи. С углеродом, фосфором, мышьяком, кремнием и бором Fe, Co, Ni образуют как твердые растворы, так и соединения (Fe_3C , Fe_3Si , Co_3C , Co_2B , Ni_2B и др.)

Наиболее важными в практическом отношении являются железоуглеродистые сплавы с низким содержанием углерода. Представление об их строении можно получить на основании диаграммы состояния Fe—Fe₃C. Как видно из рис. 17.19, до температуры 911°С (1184 К) чистое железо имеет α-модификацию (ОЦК), выше этой температуры — γ-модификацию (ГЦК). γ-Fe при температуре 1382°С (1655 К) переходит в δ-модификацию (ОЦК).



17.19. Диаграмма состояния Fe—Fe₃C

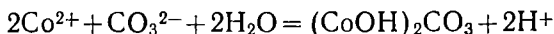
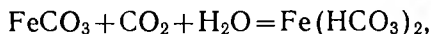
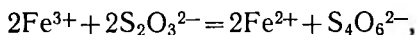
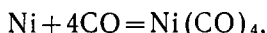
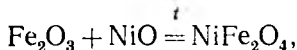
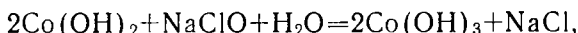
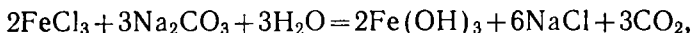
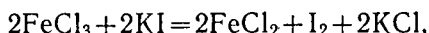
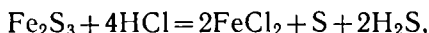
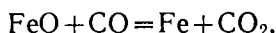
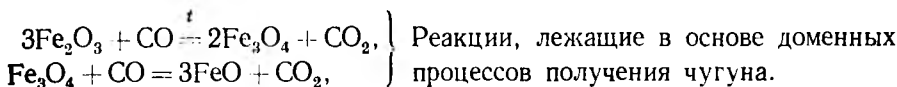
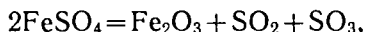
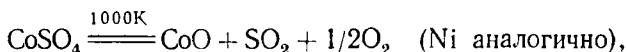
Твердый раствор углерода в α-Fe — феррит — растворяет незначительное количество углерода; в γ-Fe — аустените — растворяется до 2,14% углерода. Содержание в сплаве до 6,67% углерода отвечает образованию химического соединения Fe₃C (цементит). Цементит плавится при 1660°С (1923 К). Эвтектический сплав (точка с) содержит 4,3 мас.% углерода и имеет $T_{пл} = 1147°\text{С}$ (1420 К). В интервале концентраций углерода 0,8—2,24% кристаллизуется аустенит. Точка s отвечает его эвтектичному распаду (эвтектический распад любого твердого раствора). Ниже 727°С (1000 К) при содержании углерода в сплаве менее 0,8 мас.% из аустенита образуется феррит.

Железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода менее 2,14% являются основой для производства сталей, а более 2,14% — чугунов. В ковких сталях углерода содержится не более 1 мас. %.

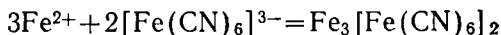
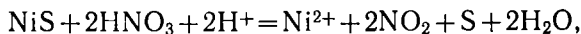
Железо, кобальт, никель легко дают сплавы практически со всеми металлами. Так, легированные стали содержат Mn, Cr, Co, Ni, Nb, W, Ti и др.

Металлический Co и Ni кроме производства сталей и сплавов используются в качестве электрохимических покрытий различных металлических изделий. Оксиды Fe (II), Ni (II), Co (II) являются основой оксидных ферромагнетиков (ферритов). Оксиды кобальта используются также для изготовления синих эмалей и окраски стекол в синий цвет.

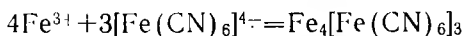
Ниже приведены некоторые реакции элементов семейства железа.



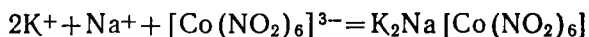
(Ni аналогично),



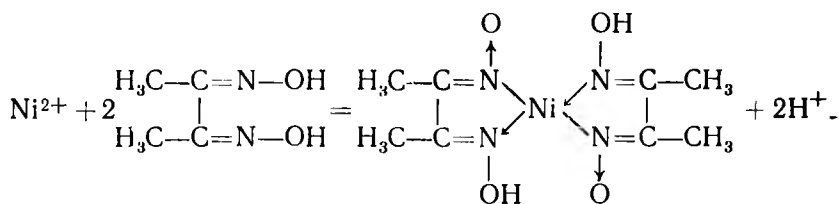
(качественная реакция на Fe²⁺),



(качественная реакция на Fe³⁺),



(количественная реакция),



(реакция Чугаева)

ПЛАТИНОИДЫ

	Ru	Rh	Pd
Электронная конфигурация	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ⁰
Ковалентный радиус, нм	0,125	0,125	0,128
Ионный радиус, нм	0,062(+4)	0,067(+3)	0,086(+2)
Энергия ионизации, эВ	7,37	7,45	8,34
Сродство к электрону, эВ	1,51	1,68	1,02
T _{пл.} , К	2523	2236	1827
T _{кип.} , К	4473	3473	3213
Плотность, г/см ³	12,4	12,44	12,02
Твердость по шкале Мооса	6,5	—	4,8
Электропроводность	10	19	10
Электроотрицательность	1,42	1,45	1,35
Степень окисления	2,3,4,6,8	2,3,4,6	2,4
Содержание в земной коре, мас. %	5,0·10 ⁻⁶	1,0·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁶
	Os	Ir	Pt
Электронная конфигурация	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁸ 6s ²
Атомный радиус, нм	0,126	0,127	0,130
Ионный радиус, нм	0,063(+4)	0,063(+4)	0,063(+4)
Энергия ионизации, эВ	8,5	9,1	8,9
Сродство к электрону, эВ	1,44	1,97	2,13
T _{пл.} , К	3300	2720	2042
T _{кип.} , К	5273	4773	4073
Плотность, г/см ³	22,5	22,4	21,45
Твердость по шкале Мооса	7,0	6,5	4,3
Электропроводность	11	16	10
Электроотрицательность	1,2	1,55	1,44
Степень окисления	2,3,4,6,8	3,4,6	2,4,6
Содержание в земной коре, мас. %	5,0·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁵

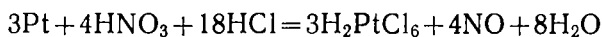
Общие сведения. Все платиноиды относятся к числу малораспространенных элементов. Они очень распылены, чаще всего встречаются в виде совместных примесей в сульфидах и арсенидах переходных металлов и прежде всего никеля. В виде скоплений (россыпей) они находятся лишь в самородном состоянии. В таких россыпях больше всего платины. Из-за близости химических свойств разделение платиноидов весьма трудная задача. В сво-

бодном состоянии — это тугоплавкие и труднолетучие металлы. Из них палладий и платина легко поддаются механической обработке, остальные более хрупки.

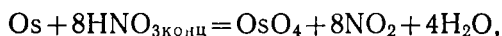
В химическом отношении платиноиды чрезвычайно устойчивы. В обычных условиях на компактные металлы не действуют даже самые активные металлоиды. При нагревании способность к взаимодействию различается. Например, по отношению к фтору устойчивее других родий, к сере — рутений. В целом наименее активна из всех платиноидов платина, за ней по активности стоит иридий. Платиноиды являются активными катализаторами. Отличительной особенностью платиноидов (особенно Pd и Pt) является способность поглощать большие количества водорода (1 об. Pd поглощает 800 об. H₂).

В растворимое состояние все металлы можно перевести сплавлением со щелочами в присутствии окислителей. Осмий и палладий растворимы также в HNO₃, а платина — в царской водке.

Растворение платиноидов иллюстрируется реакциями:



(аналогично Pd, Ru),



Некоторые соединения рутения и осмия похожи на соединения железа; родий и иридий обнаруживают некоторые сходства с кобальтом, палладий — с серебром, а платина — с золотом.

Осмий имеет склонность к образованию высшего оксида OsO₄; иридий в соединениях преимущественно находится в состоянии окисления +3 и +4, палладий и платина — в состоянии +2 и +4.

У платиноидов сильно выражена тенденция к комплексообразованию. Все производные платиноидов неустойчивы. В большинстве случаев выше 500 К они разлагаются до металла.

Основные производные платиноидов приведены ниже.

Из полученных соединений платиноидов наиболее прочными являются оксиды. Оксиды Ru и Os — слабокислотные, а Pd, Ph, Pt и Ir — слабоосновные. В водных растворах можно получить Ru²⁺, Rh²⁺, Pd²⁺. Для всех платиноидов (кроме Pd и Pt) известны карбонилы металлов (Ir₂(CO)₈; Os₂(CO)₁₀). Наиболее известными из производных платиноидов являются RuCl₃, IrCl₃, PdCl₂, H₂PtCl₆, OsO₄.

Практическое использование платиноидов в основном связано с каталитическими свойствами самих металлов и с применением их сплавов (Au—Pd; Pt—Ph; Pt—Ir и др.). Наиболее важное значение из платиноидов имеет платина: в металлургии сплавов (прежде всего с Au, Rh и Ir), как катализатор и как благородный металл.

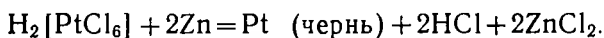
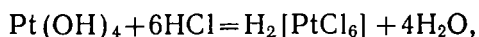
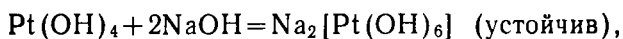
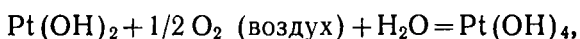
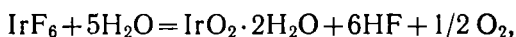
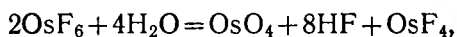
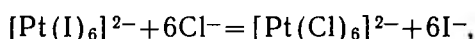
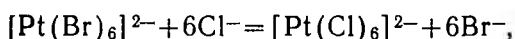
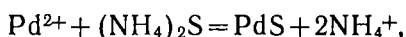
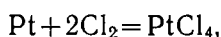
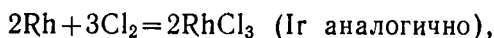
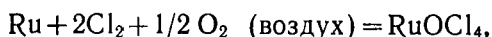
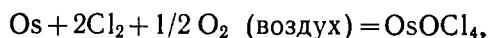
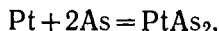
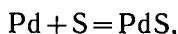
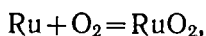
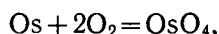
Производные платиноидов

Ru	Os	Ph	Ir	Pd	Pt
$M_4[Ru(CN)_6]$ $[Ru^{II}(NH_3)_6]^{2+}$ $RuCl_3, RuBr_3$ RuO_2 RuS_2 RuF_4 $M_2^1[RuCl_6]$ K_2RuO_4	$OsCl_2$ $H_4[Os(CN)_6]$ $OsCl_3$ $K_3[Os(CN)_6]$ $K_2[Os(NO_2)_5]$ $M_2^1[Os(CN)_5(NO)]$ OsO_2 OsS_2 $OsF_4, OsCl_4$ $K_2[OsCl_6]$ OsF_6 K_2OsO_4 OsF_8 OsO_4	Rh_2O_3 $Rh_2O_3 \cdot xH_2O$ $RhF_3, RhCl_3,$ $PhI_3, RhBr_3$ $Rh(NH_3)_6^{3+}$ $M^1Rh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (аналогично иридий) $M_3^1RhX_6$ (где $X = Cl^-, NO_2^-,$ $CN^-, 1/2SO_4^{2-}$)	$IrCl_3$ $(NH_4)_3[IrCl_6]$ $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ Ir_2O_3 IrO_2	$PdO, PdO \cdot H_2O$ PdS $PdCl_2, PdBr_2$ $PdSO_4,$ $Pd(NO_3)_2$ $M_2^1[PdCl_4]$ $H_2[PdCl_4]$ PdO_2 PdS_2 $H_2[PdCl_6]$ $[Pd(NH_3)_6]Cl_4$	$PtCl_2$ PtS $[Pt(NH_3)_2]Cl_2$ $H_2[Pt(CN)_4]$ $K_2[Pt(CN)_4]$ $PtF_4, PtCl_4,$ $PtI_4, PtBr_4$ PtS_2 $Pt(OH)_4$ $H_2[PtCl_6]$ $H_2[Pt(OH)_8]$ $H_2[PtCl_6]$ $Na_2[PtCl_6]$

Энтальпии образования ($-\Delta H_{\text{об}}$, кДж/моль) некоторых галогенидов и оксидов платиноидов

RuCl ₃	RhCl ₃	IrCl ₃	PdCl ₂	PdBr ₂	PdI ₂
263,3	250,8	250,8	275,9	100,3	66,9
	PtCl ₄	PtCl ₂	PtBr ₄	PtI ₄	
	267,5	142,1	167,2	83,6	
	OsO ₂	IrO ₂	PtO ₂		
	394,0	243,0	59,4		

Ниже приведены некоторые химические реакции платиноидов:



Элементы VIIIБ группы, с одной стороны, похожи на элементы VIIБ группы (Fe на Mn, Os на Re) и на элементы IB группы (Ni на Cu, Pt на Au, Pd на Ag). Подчеркивается, таким образом, непрерывная связь между всеми *d*-элементами данного энергетического уровня; с другой стороны, они очень близки между собой: K_2OsO_4 похож на K_2FeO_4 , аммиакаты $[Rh(NH_3)_6]X_3$ — на $[Co(NH_3)_6]X_3$. Все они являются комплексообразователями, для всех характерна каталитическая активность. Специфической особенностью платиноидов как элементов VIIIБ группы является их тугоплавкость, неспособность давать устойчивые соединения.

§ 19. IB ГРУППА. МЕДЬ. СЕРЕБРО. ЗОЛОТО

	Cu	Ag	Au
Электронная конфигурация	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$	$6d^{10}7s^1$
Ковалентный радиус, нм	0,117	0,135	0,134
Ионный радиус, нм	0,073(+2)	0,115(+1)	0,085(+3)
Энергия ионизации, эВ	7,73	7,53	9,23
Сродство к электрону, эВ	1,80	1,30	2,31
$T_{пл}$, К	1356	1233,5	1336,4
$T_{кип}$, К	2816	2440	3153
Плотность	8,96	10,50	19,3
Твердость по шкале Мооса	3	2,7	2,5
Электропроводность	37	59	40
Электроотрицательность	1,75	1,42	1,42
Степень окисления	1,2,3	1,2,3	1,3
Содержание в земной коре, мас. %	0,01	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$

Общие сведения. Медь, серебро, золото во многих отношениях напоминают элементы Ni, Pd, Pt. Как и элементы VIIIБ группы, они типичные комплексообразователи, в свободном состоянии легко образуют между собой и с другими металлами сплавы, характеризуются малым сродством к кислороду, встречаются в самородном состоянии. Близость химического поведения Cu, Ag, Au с элементами IA группы мала; она проявляется в основном в близости их оптических спектров.

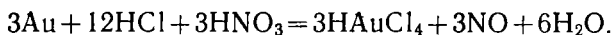
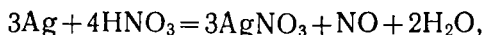
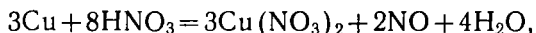
Медь, серебро, золото известны с далекой древности (с 3600 г. до н. э.). Медь и серебро встречаются в природе главным образом в виде сульфидов, в том числе совместно с сульфидами других металлов. Важнейшими минералами меди являются $CuFeS_2$ (медный колчедан), Cu_2S (медный блеск), Cu_2O (куприт), $(CuOH)_2CO_3$ (малахит).

Важнейший минерал серебра Ag_2S встречается крайне редко. Обычно он в качестве примеси находится в сульфидах свинца, цинка и меди.

Наиболее обычной формой нахождения золота в природе является самородное состояние (россыпи золотого песка). В свободном состоянии все три металла окрашены (Cu — красного,

Ag — белого, Au — желтого цвета), ковки, лучше всех остальных металлов проводят тепло и электричество.

Так как Cu, Ag, Au в ряду напряжений находятся за водородом, их растворяют в окислительных средах: а именно Cu и Ag в HNO₃, золото — в царской водке:



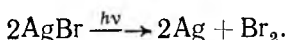
Из-за малой активности золото и серебро на воздухе не изменяются. С кислородом непосредственно (при нагревании) соединяется только Cu; с серой — Cu и особенно Ag. С водородом, азотом и углеродом все три металла не взаимодействуют. Полученные искусственно нитриды и карбиды Cu и Ag — весьма непрочные соединения. Наиболее легко металлы IB группы взаимодействуют с галогенами; для Cu и Ag получены фториды, хлориды, бромиды и йодиды; для Au — фториды и хлориды.

Основные типы соединений Cu, Ag и Au и их представители приведены ниже.

Cu	Ag	Au
<p>Cu₂O, CuOH, Cu₂S, CuX (X=Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻), производные [Cu(NH₃)₂]⁺, производные [CuCl₂]⁻, производные [Cu(CN)₂]⁻, [CuCCl₂]₂ CuO, Cu(OH)₂, CuS, CuSO₄·5H₂O, Cu(NO₃)₂, (CuOH)₂CO₃ [CuX₄]²⁻ (X=Cl⁻, Br⁻, F⁻) производные [Cu(NH₃)₄]²⁺, K₂[CuO₂]</p>	<p>Ag₂O, Ag₂O AgF, AgCl, AgBr, AgI, AgX (X=CN⁻, NO₃⁻, 1/2 CuO₄²⁻, 1/3 I O₄³⁻, CH₃CCO⁻, 1/2 S₂O₃²⁻, 1/2 CO₃²⁻) KAg(CN)₂ производные [Ag(NH₃)₂]⁺ [Ag(S₂O₃)₂]³⁻ (счень устойчив) Ag₂S</p>	<p>AuCN, Au₂O производные [Au(CN)₂]⁻ производные [AuCl₂]⁻ H[Au(CN)₂] производные [AuCl₄]⁻ производные [AuBr₄]⁻ (AuBr₃)₂, AuCl₃, K[AuCl₄], Na[AuCl₄] H₂[AuCCl₃] H[Au(CN)₄]</p>

Наиболее важными производными в степени окисления +1 являются производные Ag (I); устойчивыми являются оксид и сульфид Cu (I) (Cu₂O и Cu₂S). Определенной устойчивостью обладают галогениды меди. В ряду галогенидов меди (I) устойчивость возрастает в ряду F—Cl—Br—I (CuF неизвестен) из-за большей способности более тяжелого галогенид-иона участвовать в образовании дативных связей. В концентрированных растворах галогеноводородных кислот галогениды M (I) образуют комплексные ионы [MG₂]⁻. На галогениды похожи цианиды. Важным свойст-

вом труднорастворимых галогенидов Ag (I) является их способность под действием света распадаться с выделением чистого серебра по схеме:



Такой фотохимический процесс используется в фотографии. Галогениды элементов IB группы так же, как и платиноиды, образуют карбонилгалогениды, например $(\text{CuCOCl})_2$. Производные Cu (I), как правило, бесцветны, остальные производные M (I) окрашены за счет дативного взаимодействия.

Оксиды M_2O (Cu_2O — красный, Ag_2O — темно-бурый, Au_2O — фиолетовый) в воде нерастворимы. Изменения их устойчивости в ряду Cu—Ag—Au иллюстрируется ниже:

Оксид	Cu_2O	Ag_2O	Au_2O
$-\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	173	31	—

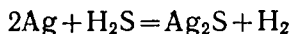
Отвечающие оксидам M_2O гидроксиды $\text{M}(\text{OH})$ имеют основной характер. В воде все соли M^+ нерастворимы (кроме AgNO_3 , AgF). Комплексные соединения ионов M^+ растворимы в воде.

Из соединений M (II) практически важными являются производные Cu^{2+} . Оксид CuO (черного цвета), как и Cu_2O , нерастворим в воде. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — слабое основание, способное растворяться не только в кислотах, но и в растворах концентрированных щелочей с образованием непрочных купритов, например Na_2CuO_2 . Большинство производных Cu (II) растворимо в воде с образованием ионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в последнем случае две молекулы воды находятся на большем расстоянии от атома Cu, чем остальные четыре. Молекулы воды в ионе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ могут последовательно замещаться, образуя, например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

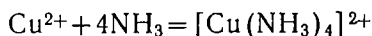
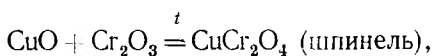
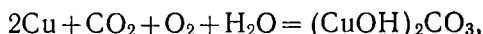
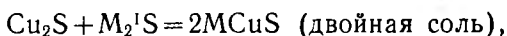
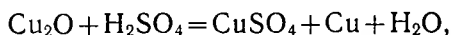
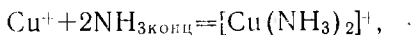
Из производных элементов IB группы в степени окисления +3 наиболее устойчивы и хорошо изучены комплексные соединения золота.

При добавлении к $[\text{AuCl}_4]^-$ гидроксида щелочного металла образуется $\text{Au}(\text{OH})_3$ (желто-коричневый осадок). Это малоустойчивый гидроксид амфотерного характера. Известны хлорид и бромид Au (III). Оба соединения димерны, в воде частично гидролизуются с образованием соединений типа $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$. При воздействии на галогениды Au (III) избытка концентрированной галогеноводородной кислоты образуются комплексные ионы AuBr_4^- , AuCl_4^- . Из растворов можно выделить комплексные сульфаты и нитраты, например $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$. Наиболее известными соединениями золота являются кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и ее натриевая соль — $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (золотая соль).

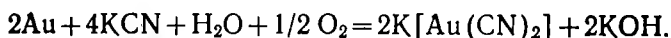
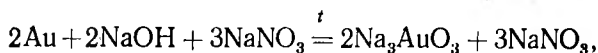
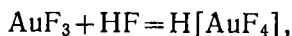
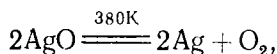
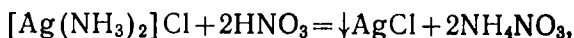
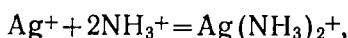
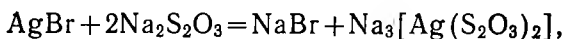
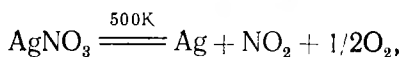
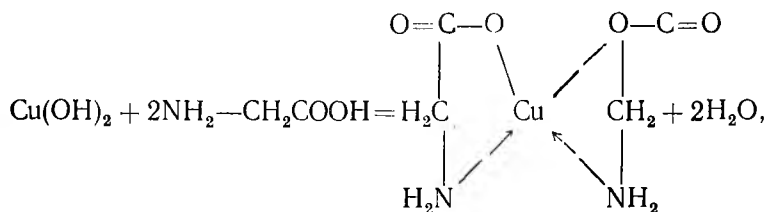
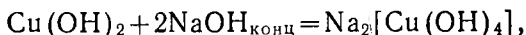
Химия элементов IB группы иллюстрируется реакциями, приведенными ниже:



(идет из-за плохой растворимости Ag_2S),



(синие-фиолетовый, качественная реакция),



Медь — важный металл современной техники. Она является основным элементом таких сплавов, как латунь (с Zn), бронзы (Sn, Al, Be). В значительных количествах медь входит в состав мельхиора (на основе Ni), нейзильбера (Ni и Zn), константана, манганина и некоторых других. Соединения меди (Cu₂O, CuO) используются в качестве красок. Медь является хорошим инсектицидом. Одним из часто используемых соединений является медный купорос — CuSO₄·5H₂O. Серебро в основном находит применение в ювелирной промышленности, а его бромид и йодид — в фотографии. AgNO₃ является исходным препаратом для получения других производных серебра. Главным потребителем золота является ювелирная промышленность. Почти 50% золота как валюты хранится в банках.

По химическим свойствам элементы IB группы не похожи на элементы IA группы. Во многом они близки к элементам VIII B группы. Так же, как и элементы VIII B группы, они являются комплексообразователями, обладают каталитической активностью, дают непрочные гидроксиды, легко переходят в свободное состояние и даже встречаются в самородном состоянии. Все металлы IB группы легко образуют между собой и с другими металлами сплавы.

Сходство элементов IB группы с элементами IA группы в основном сводится к сходству их оптических спектров. Между элементами IB группы сходство также ограничено. Оно сводится к следующему. Элементы могут давать производные в степени окисления +1; соединения элементов в этой степени обладают, как правило, малой прочностью. Для них характерно комплексообразование. Устойчивость комплексов M(I) в ряду F—Cl—Br—I возрастает; весьма характерны однотипные комплексы [MΓ₂]⁻.

Важнейшими производными меди являются соединения Cu(II), серебра — Ag(I), золота — Au(III). Во всех соединениях Au(III) связано в анионные комплексы (КЧ=4).

§ 20. IIB ГРУППА. ЦИНК. КАДМИЙ. РТУТЬ

	Zn	Cd	Hg
Электронная конфигурация ¹	3d ¹⁰ 4s ²	4d ¹⁰ 5s ²	5d ¹⁰ 6s ²
Ковалентный радиус, нм	0,125	0,148	0,149
Ионный радиус (+2), нм	0,074	0,095	0,102
Энергия ионизации, эВ	9,39	9,00	10,44
Сродство к электрону, эВ	0,09	-0,27	-0,19
T _{пл.} , К	692,5	594	234,1
T _{кип.} , К	1179,7	1039,5	629,7
Плотность, г/см ³	7,13	8,65	13,55
Электропроводность	16,3	14,9	1
Электроотрицательность	1,66	1,46	1,44
Степень окисления	2	2	1,2
Содержание в земной коре, мас. %	0,020	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁶

Общие сведения. Цинк, кадмий, ртуть являются последними представителями *d*-переходных элементов в периодах. Это обстоятельство, а также специфика полностью завершенной (d^{10}) орбитали накладывают на химию этих элементов определенные особенности. С одной стороны, они еще похожи на своих предшественников по периоду, с другой — в большей мере, чем другие *d*-элементы, похожи на элементы главной группы (IIA). Например, сульфат цинка очень похож на сульфат магния, а его карбонат — на карбонат бериллия. Общими для всех элементов главной и побочной подгруппы второй группы являются близость оптических спектров и сравнительно низкие температуры плавления металлов. С медью, серебром и золотом элементы подгруппы цинка роднит следующее. Как и элементы подгруппы меди, они дают комплексы с NH_3 , галогенид- и цианид-ионами (особенно Zn и Cd). Из-за сильного эффекта взаимной поляризации их оксиды окрашены, достаточно непрочны. Электрохимические свойства в ряду Zn—Cd—Hg изменяются аналогично их изменению в ряду Cu—Ag—Au. Они легко дают сплавы.

Гидриды элементов подгруппы цинка так же, как и гидриды элементов подгруппы меди, непрочные соединения.

В природе все три элемента встречаются преимущественно в виде сульфидов типа MS. Важнейшими промышленными рудами цинка и ртути являются ZnS (цинковая обманка), HgS (киноварь), CdS (сопутствует в качестве изоморфной добавки к сульфидным рудам цинка).

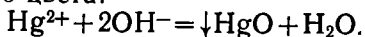
В свободном состоянии Zn, Cd и Hg — тяжелые, блестящие металлы белого цвета. Во влажном воздухе они покрываются пленками оксидов и теряют блеск. Все три металла — легколетучи, в газообразном состоянии — одноатомны. Ртуть — жидкий металл, кадмий — тягучий, а цинк — достаточно хрупкий. Жидкое состояние ртути сказывается на ее химической активности.

Zn и Cd проявляют исключительно постоянную степень окисления +2; Hg имеет производные как в степени окисления +2, так и в степени окисления +1 (менее прочные).

Ион Hg^{2+} не похож на ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} . В отличие от ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} этот ион образует весьма устойчивые комплексные соединения с галогенид-ионами, тогда как комплексы с NH_3 для него малохарактерны. Для ртути очень характерны связи ($-\text{Hg}-\text{Hg}-$), в том числе она легко образует ион Hg_2^{2+} .

Важнейшие соединения элементов подгруппы цинка приведены ниже.

Оксиды можно получить путем непосредственного соединения металлов с кислородом; $\Delta H_{\text{обр}}$ оксидов ZnO, CdO, HgO равны: —348, —256, —90 кДж/моль соответственно. В воде оксиды M (II) практически нерастворимы. Гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ получают косвенным путем, при воздействии щелочей на их соли. В случае Hg^{2+} аналогичная реакция протекает с образованием оксида HgO желтого цвета:

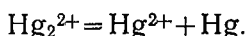


Zn	Cd	Hg
ZnO , $Zn(OH)_2$ ZnX ($X=SO_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $2Cl^-$, $2NO_3^-$ и др. $M_2^1[Zn(OH)_4]$, $M_2^2[Zn(OH)_6]$ $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ $KZn[Fe(CN)_6]$, $M_2^1[Zn(CN)_4]$ $M_2^1[Zn(SCN)_4]$ $M_2^1Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $Zn_4O(CH_3COO)_8$ $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ (ZnH_2)	<p>Большинство соединений аналогично производным цинка; специфичными являются:</p> $M^1[CdF_x]$ ($x=3, 4, 6$) $K[Cd(NO_2)_3]$, $K_2[Cd(NO_2)_4]$ $CoCO_3$	HgS , $HgO_{\text{желт}}$, $HgO_{\text{красн}}$ HgX ($X=SO_4^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $2NO_3^-$, $2CN^-$ и галогенид-ионы например, $M_2^1[HgF_4]$. $K_2[HgI_4]$ Hg_2X_2 ($X^- = Cl, Br, I,$ NO_3^-, ClO_4^-) Hg_xM_y ($M=Na, Al, Mg,$ Ba и др.) — амальгамы

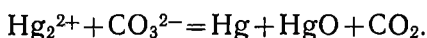
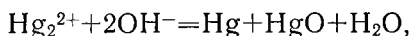
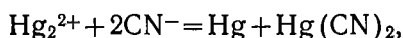
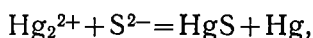
$M(OH)_2$ — амфотерные соединения; с увеличением атомной массы амфотерность падает. Кадматы можно получить при воздействии на $Cd(OH)_2$ только концентрированных щелочей.

Ионы M^{2+} — бесцветны. Нитраты и сульфаты M^{2+} растворимы в воде. Растворимость галогенидов в ряду $Cl^-—Br^-—I^-$ падает, а фторидов, напротив, возрастает. Хлориды, бромиды, йодиды, цианиды Cd^{2+} и особенно Hg^{2+} представляют собой слабые электролиты ($Hg(CN)_2$ — практически не диссоциирует). Остальные производные этих ионов, как и Zn^{2+} , являются типичными проводниками электрического тока.

Растворимые в воде соли элементов IIБ группы (особенно производные Zn^{2+}) подвергаются гидролизу. Большинство производных иона Hg_2^{2+} ($—Hg—Hg—$) $^{2+}$ склонны к диспропорционированию:



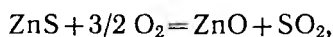
Например



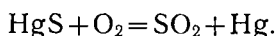
Все производные ртути — сильнейшие яды! Соединения Zn и Cd также токсичны (особенно их летучие оксиды).

ПОЛУЧЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Цинк и кадмий получают из сульфидов, сначала окисляя их кислородом, затем восстанавливая. Например:

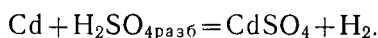
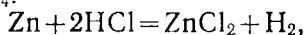


Из-за малой прочности оксида Hg (II) при окислении HgS образуется ртуть:

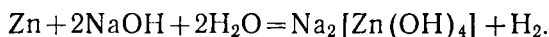


При нагревании цинк и кадмий легко образуют оксиды, ртуть окисляется медленно. С серой ртуть взаимодействует на холоду, для Zn и Cd необходимо нагревание. Легче, чем цинк и кадмий, ртуть взаимодействует также с галогенами. Специфично взаимодействие Hg с металлами; продукты этого взаимодействия — амальгамы — существуют либо в жидком, либо тестообразном состоянии (металл в амальгаме в большей степени сохраняет свою индивидуальность).

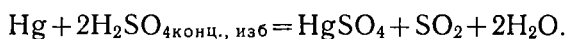
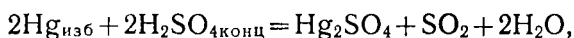
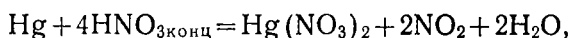
Чистые металлы Zn и Cd легко растворимы в разбавленных кислотах HCl и H₂SO₄:



Цинк как ярко выраженный амфотерный элемент растворим в щелочах:



Ртуть, расположенная в ряду напряжения за водородом, растворима в окислительных средах:



Все три металла находят широкое применение. Цинк используется в виде листового цинка (для изготовления бидонов, ведер и т. п.) и для анодных покрытий железных изделий.

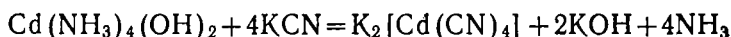
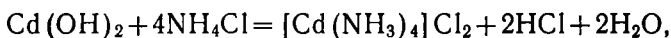
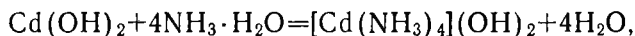
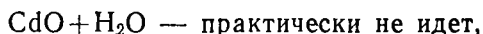
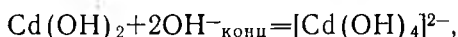
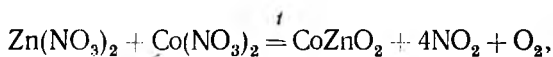
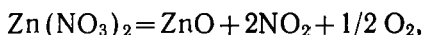
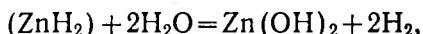
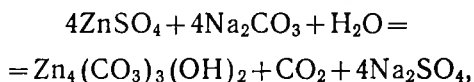
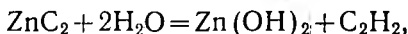
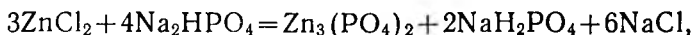
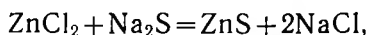
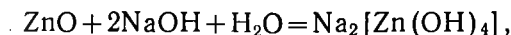
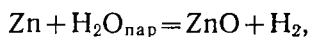
Из сплавов наиболее важными являются сплавы цинка с медью (латуни). Некоторые соединения цинка употребляют в медицине как антисептическое средство. Оксид ZnO применяется в качестве краски (цинковые белила).

Кадмий применяется для изготовления легкоплавких сплавов, в том числе сплава Вуда. Он широко используется как покрытие для производства никель-кадмиевых аккумуляторов. Соединения кадмия применяются так же, как и соединения цинка, в медицине и для изготовления красок.

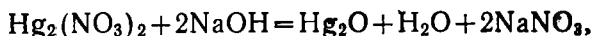
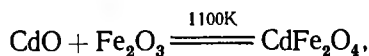
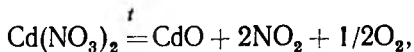
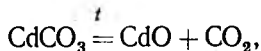
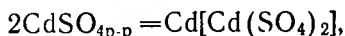
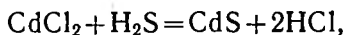
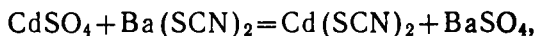
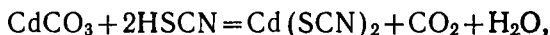
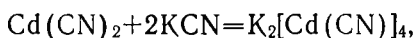
Металлическая ртуть является незаменимой во многих технических и научно-исследовательских приборах (в кварцевых лампах, ртутно-паровых выпрямителях, в реле, в регуляторах давления, для изготовления термометров). В большом количестве ртуть расходуется для изготовления красок (киноварь) и в медицине —

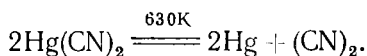
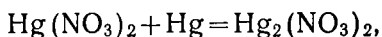
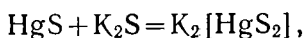
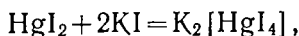
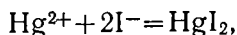
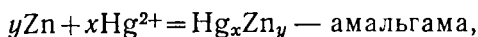
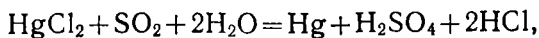
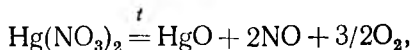
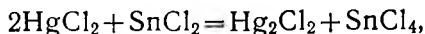
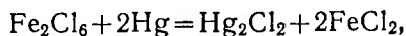
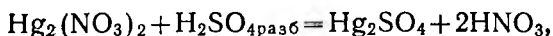
при кожных заболеваниях. В лабораторных условиях амальгама натрия находит применение в качестве восстановителя.

Ниже приведены дополнительные примеры реакций с участием элементов IIБ группы:



(Zn аналогично),





В химическом отношении цинк и кадмий во многом похожи, хотя химическая активность Cd ниже, чем Zn. Химия ртути от них существенно отличается.

Для всех элементов характерно образование комплексных соединений (для ртути нехарактерны комплексы с NH_3). Все элементы дают комплексные соединения с галогенид-ионами. В ряду Zn—Cd—Hg устойчивость таких комплексов возрастает. Оксиды IIБ группы амфотерны, по ряду Zn—Cd—Hg амфотерность оксидов падает. Большинство солей цинка и кадмия растворимо в воде и подвергается гидролизу. Соли ртути, как правило, нерастворимы в воде и слабые электролиты. Все производные элементов IIБ группы токсичны. Соединения ртути — сильнейшие яды. Металлы Zn, Cd, Hg легкоплавки и легколетучи.

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРЕДМЕТ
БИОНЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Бионеорганическая химия (или неорганическая биохимия) представляет собой новую область знания, основной проблемой которой является изучение взаимодействия *биометаллов* («металлов жизни») с *биолигандами*, изучение строения и свойств образовавшихся биокоординационных соединений, а также их биологических функций.

Бионеорганическая химия (подобно геохимии, биохимии, биофизике и др.) возникла на стыке неорганической химии и биологии в последнее десятилетие. Этому способствовала четкая формулировка ее основных задач — изучение на молекулярном уровне взаимодействий между металлами (в первую очередь биометаллами) и биолигандами: протеинами, нуклеиновыми кислотами, их фрагментами и некоторыми другими находящимися в организме веществами (в том числе витаминами, гормонами, метаболитами и антиметаболитами). Более 100 000 процессов в организме человека представляют собой совокупность многих химических реакций, большинство из которых катализируется металлами, входящими в состав ферментов.

Для возникновения бионеорганической химии необходим был достаточно высокий уровень развития неорганической химии, который был достигнут во второй половине XX в. благодаря использованию метода молекулярных орбиталей и современных физических методов изучения электронной и геометрической структуры вещества, а также высокий уровень развития биологии, достигнутый за последнее десятилетие в области молекулярной биологии. Методы и подходы современной координационной химии стали широко использоваться в биохимии и молекулярной биологии при исследовании металлоферментов и других биологически важных соединений, функционирование которых связано с присутствием металлов и других элементов неорганогенов.

Бионеорганическая химия изучает в первую очередь поведение десяти «металлов жизни» в живом организме. К металлам жизни (табл. 18.1) относятся пять ионов с замкнутыми электронными оболочками (ионы натрия, калия, магния, кальция и цинка), четыре иона с недостроенной $3d$ -электронной оболочкой (ионы марганца, железа, кобальта и меди) и только один элемент молибден, у которого могут появиться электроны на $4d$ -оболочке.

Бионеорганическая химия изучает биологические функции, выполняемые указанными металлами, строение биологических узлов

Биометаллы в периодической системе элементов

Период	Группа									
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIB
III	Na	Mg	—	—	—	—	—	—	—	—
IV	K	Ca	—	—	(V)	(Cr)	Mn	Fe	Cu	Zn
V	—	—	—	—	—	Mo	—	Co	—	(Cd)
								(M)		

(кластеров), в состав которых входят эти металлы, их транспортные формы. Это стало возможным благодаря созданию новых экспериментальных методов, а также расширению возможностей квантовой химии. Большое значение для развития бионеорганической химии имеет моделирование биологических систем и процессов, получившее широкое развитие в последнее время. Результаты исследований в области бионеорганической химии находят применение в практической деятельности человека (в медицине, растениеводстве, охране окружающей среды от загрязнений соединениями токсичных металлов).

В настоящей главе мы остановимся лишь на том, что представляет интерес для изучения свойств неорганических соединений, в первую очередь на биокоординационных соединениях. Здесь будут рассмотрены биометаллы как комплексообразователи и их биологические функции, биолиганды, особенности строения и свойств биокоординационных соединений ими образуемых, специфика применяемых методов исследования биокоординационных соединений. Из биокомплексов рассматриваются металлоферменты, катализирующие гидролитические процессы, металлоферменты, катализирующие редокс-процессы и металлополинуклеотиды, в заключение — некоторые прикладные аспекты бионеорганической химии.

§ 2. БИОЭЛЕМЕНТЫ (ЭЛЕМЕНТЫ ЖИЗНИ)

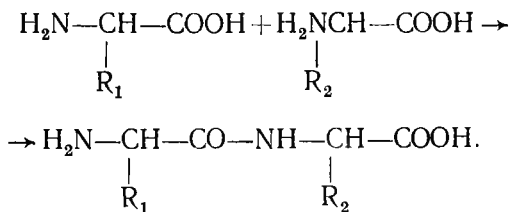
Из 90 элементов периодической системы Д. И. Менделеева, находящихся в естественных условиях на Земле, лишь восемнадцать элементов входят в состав биологических систем. Шесть элементов — углерод, водород, азот, кислород, фосфор, сера — играют исключительную роль в биосистемах: они входят в состав белков и нуклеиновых кислот и составляют основу жизни на земле. Среди них легчайшие атомы, у которых наиболее распространенными и устойчивыми степенями окисления являются 1 (H); 2 (O); 3 (N); 4 (C); 5 (P); 6 (S) и которые отвечают наиболее стабильным электронным конфигурациям. Существенное значение для жизнедеятельности организмов имеют 12 следующих элемен-

Полисахариды выполняют ряд функций в организме. Например, создание запасов углеводов (крахмала и гликогена). Они могут образовывать координационные соединения с рядом ионов металлов.

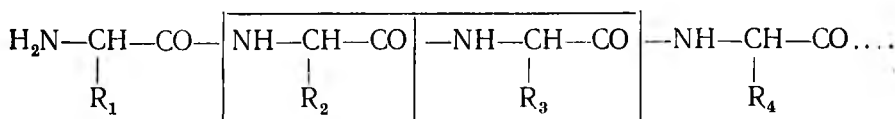
Белки — главный тип биополимеров клетки. Они образуются в результате сочетания 21 аминокислоты, которые имеют одну и ту же группировку атомов $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$ и отличаются друг от друга лишь радикалом R, природа которого определяет название аминокислоты. Например:

R	Название
H —	глицин
CH_3 —	аланин
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	валин
CH_2OH	серин
CH_2SH	цистеин
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	тирозин
CH_2COOH	аспарагиновая кислота
CH_2CONH_2	аспарагин

При взаимодействии аминокислот возникает пептидная связь: дипептид, трипептид и т. д. В итоге образуется длинная цепь полипептидов



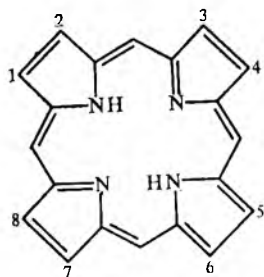
Тогда образуется цепь



Естественно, что при этом могут повторяться одни и те же группы (одни и те же исходные аминокислоты). Подобно тому, как из 32 букв алфавита можно получить огромное количество сочетаний, в частном случае — слов, так из 21 аминокислоты можно получить огромное количество различных белков.

Полипептидные цепи образуют два типа упорядоченных конформаций. Наиболее распространена так называемая α -спираль, в которой $\text{C}=\text{N}$ -группы остатка одной аминокислоты образуют водородную связь с $\text{HN}-\text{O}$ -группой другой аминокислоты. Ход полипептидных цепей в спирали напоминает резьбу винта, и на одном витке спирали помещается 3,7 аминокислотных остатка.

Вторая довольно редко встречающаяся конфигурация известна как β -структура. α - и β -конформации полипептидных цепей образуют вторичную структуру белка. Все аминокислоты, пептиды и протеины могут взаимодействовать с ионами металлов, образуя при этом координационные соединения. Некоторые протеины содержат в своем составе четыре прочно связанных пиррольных кольца. Эти ядра образуют скелет порфина.

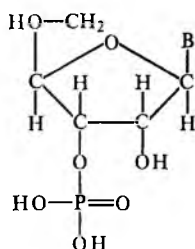


В положении 1—8 могут встречаться различные заместители. В природе встречаются восемь типов порфинов.

Белки, содержащие железотетрапиррол (гемопротеиды), участвуют во многих жизненно важных процессах. К ним относятся гемоглобин, миоглобин, каталаза, пероксидаза, цитохромы. В хлорофилле ион магния входит в «окно» тетрапиррольного кольца.

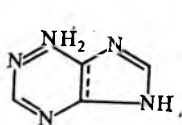
Важный класс биополимеров (макромолекул) составляют нуклеиновые кислоты, эти соединения выполняют функции, связанные с хранением и передачей биологической информации. Именно в их макромолекулах закодированы все «сведения» для синтеза многообразных протеинов, необходимых данному организму.

Подобно тому как полисахариды построены из простых сахаров, а протеины из аминокислот, *нуклеиновые кислоты* построены из нуклеотидов. Молекула нуклеотида представляет собой кислоту, состоящую из трех компонентов: гетероциклического азотистого основания (пуринового или пиримидинового типа), углеводного компонента (рибозы или дезоксирибозы) и остатка фосфорной кислоты:

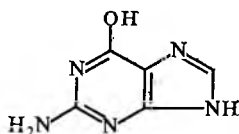


В-азотистое основание

Азотистые основания пуринового ряда — аденин и гуанин:

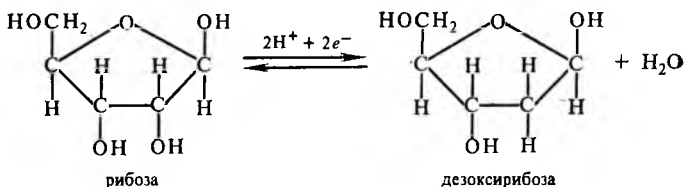


аденин



гуанин

Нуклеиновые кислоты делятся на 2 группы: рибонуклеиновые кислоты (РНК), содержащие фрагменты рибозы, и дезоксирибонуклеиновые (ДНК), содержащие фрагменты дезоксирибозы:



рибоза

дезоксирибоза

Молекулы РНК включают в основном четыре различных основания: аденин, гуанин, цитозин и урацил (последние два основания пирамидинового ряда). Молекулы ДНК содержат аденин, гуанин, цитозин и тимин. Следовательно, три из четырех оснований — общие для обеих кислот (аденин, гуанин, цитозин). Молекулы ДНК существуют в растворах в виде двойных спиралей.

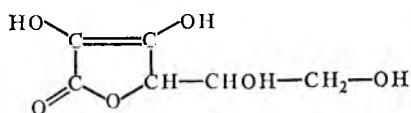
Нуклеиновые кислоты — это макромолекулы, построенные из большого числа нуклеотидов (от 80 до 10^6), линейно связанных друг с другом. Аденозинтрифосфат (АТФ) и аденозиндифосфат (АДФ) — нуклеотиды, играющие большую роль в процессах запасаения и расходования энергии при биохимических процессах. Кроме того, большую роль в биохимических процессах играют крупные молекулы липидов, которые могут объединяться в более крупные агрегаты — мицеллы.

Следующая схема иллюстрирует взаимоотношения между различными типами биополимеров (К. Б. Яцимирский):

„Иерархия“ биополимеров



К жизненно важным биолигандам относятся коферменты (в частности, витамины), например аскорбиновая кислота:



Взаимодействие биолигандов с ионами металлов играет большую роль в процессах жизнедеятельности организмов.

§ 4. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БИОМЕТАЛЛОВ С БИОЛИГАНДАМИ.

Свойства, устойчивость, химическая связь, биологические функции

Подобные координационные соединения построены так же, как и обычные (гл. 13). Они характеризуются наличием центрального атома биометалла (атом-комплексобразователь) и координируемых им лигандов, число которых равно координационному числу биоконплексообразователей. Донорные атомы биолигандов размещаются в пространстве в строго определенном порядке, образуя геометрическую фигуру (тетраэдр, октаэдр и т. д.).

В главе 13 указывалась возможность образования комплексных соединений в зависимости от положения элементов в периодической системе, где были рассмотрены и комплексобразователи ионы металлов (биометаллов) K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cd^{2+} и др. Устойчивость комплексов зависит от иона-комплексобразователя.

Для биокордиационных соединений с α -аминокислотами $K_{уст}$ или $lgK_{уст}$ в ряду биометаллов изменяются следующим образом: $Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Cd^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{3+}$. Этот ряд соблюдается настолько строго, что по нему можно корректировать экспериментальные данные. Стабильность комплексов мало меняется при изменении углеродного радикала ($lg K$ изменяется от 4 до 12). Тот же ряд сохраняется и для биоконплексов с пептидами, хотя переход от аминокислот к пептидам сопровождается уменьшением устойчивости комплексов. То же наблюдается и в случае биолигандов-нуклеотидов.

Константы устойчивости в сочетании с теплотами реакций комплексобразования характеризуют термодинамику реакций комплексобразования. Кинетика реакций между биолигандами и биометаллами изучена недостаточно. Предполагают, что в реакциях обмена лигандами первой стадией является реакция отщепления воды, поэтому реакции комплексобразования для биометаллов при различных лигандах протекают примерно с одинаковой скоростью.

В координационных соединениях биометаллов с биолигандами химическая связь так же, как и в обычных комплексах, имеет

электростатическую природу со значительным вкладом доли ковалентных связей, образующихся по донорно-акцепторному механизму. Для описания природы связи в этих соединениях также применяются МВС, ММО и ТКП. Строение этих соединений изучается различными физическими методами — рентгеноструктурным анализом, методами спектроскопии, ЭПР, ЯМР, гамма-резонансной спектроскопии.

Биологические функции биометаллов и их координационных соединений с биолигандами, другими словами, роль их в живых организмах давно интенсивно изучаются. И тем не менее на сегодняшний день механизмы биологического действия ионов щелочных и щелочноземельных металлов окончательно не выяснены. Одной из важнейших проблем является распределение Na^+ и K^+ между внутриклеточным и внеклеточным пространством. Наблюдается избыток Na^+ во внеклеточном пространстве, K^+ — во внутриклеточном. Эти ионы ответственны за передачу нервных импульсов. Mo^{2+} изменяет структуру РНК; Ca^{2+} играет особую роль в процессах сокращения и расслабления мышц. Ионы железа, меди и ванадия в биокомплексах присоединяют молекулярный кислород и выполняют, таким образом, функцию накопления, хранения и транспорта молекулярного кислорода, необходимого для реализации многих процессов с выделением энергии, а также для синтеза ряда веществ в организме.

Важнейшие протеины, выполняющие функции хранения и транспорта O_2 , — железосодержащие (миоглобин, гемоглобин и гемеритрин), медьсодержащий (гемоцианин) и ванадийсодержащий (гемованадин). Для выяснения природы взаимодействия молекулярного кислорода с этими биокомплексами необходимо вспом-

Таблица 18.2

Характеристика частиц O_2 , O_2^- и O_2^{2-}

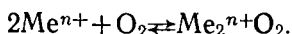
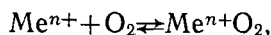
Частица	Заселенность орбиталей			Расстояние $\text{O}-\text{O}$, Å	Сродство к протону, ккал/моль
	$\sigma_g(p_z)$	$\pi_g(p_x, p_y)$	$\pi_u(p_x, p_y)$		
Кислород O_2	2	4	2	1,21	119
Супероксид O_2^-	2	4	3	1,29	351
Пероксид O_2^{2-}	2	4	4	1,49	529

нить важнейшие характеристики молекул O_2 и частиц типа O_2^- и O_2^{2-} (табл. 18.2). Молекула O_2 обладает способностью присоединять электроны и поэтому является хорошим окислителем. В результате ионы металлов, обладающие восстановительными свойствами, легко окисляются молекулярным кислородом с превращением O_2 в H_2O_2 или H_2O .

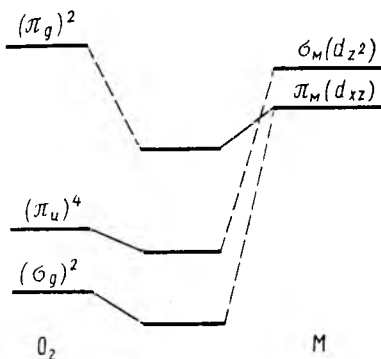
Процессы характеризуются следующими окислительно-восстановительными потенциалами:

Система	Нормальный потенциал, эВ
$O_2 + \bar{e} = O_2^-$	-0,4
$O_2 + H^+ + \bar{e} = HO_2$	-0,1
$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2O_2$	+0,68
$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$	+1,23

Обратимое взаимодействие ионов металлов с молекулярным кислородом происходит двумя путями:



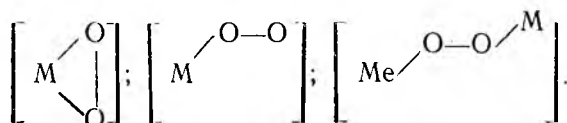
Необходимо учесть, что протекание таких реакций требует соблюдения строго определенных условий в отношении энергии и симметрии орбиталей металла. Это связано с тем, что молекула кислорода имеет довольно сложную структуру и характеризуется наличием трех пригодных для связи орбиталей с различной симметрией: σ_g ; π_u и π_g . Первые две могут выступать только как донорные, а π_g — акцепторная, так как на ней имеются два вакантных места. Следовательно, молекула кислорода проявляет как донорные, так и акцепторные свойства. На рис. 18.2 показана схема взаимодействия орбиталей металла и орбиталей молекулы O_2 при образовании «перпендикулярного» комплекса.



18.2. Схема связывающих орбиталей в молекуле MO_2 .

Как видно из схемы, в этом комплексе может происходить взаимодействие $d_{xz} \rightarrow \pi_g$; $\pi_u \rightarrow d_{x^2}$; $\sigma_g \rightarrow d_z$. Взаимодействие молекулы O_2 с s - и p -орбиталями металла на схеме не показано. Эти связи должны быть донорно-акцепторными $\pi_u \rightarrow sp$; $\sigma_z \rightarrow sp$. Связи очень слабые из-за большой разницы энергий взаимодействия (расстояние между d_{x^2} и d_{xz} должно быть минимальным, это отвечает квадратному комплексу).

Можно полагать, что всегда образуются группировки типа



Для железа можно представить частицы $[\text{FeO}_2\text{Fe}]^{4+}$ так: $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_2\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}\text{O}_2\text{Fe}^{2+}]$ и $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_2^{2-}\text{Fe}^{3+}]$.

Из встречающихся в природе металлопротеинов, способных связывать и транспортировать кислород, известны три: миоглобин, гемоглобин, гемеритрин.

Наиболее знакомый нам гемоглобин — металлопротеин со значительно большей молекулярной массой, чем миоглобин, состоит из двух пар субъединиц, в каждой из которых имеется по одному атому железа (см. гл.13), заключенному в порфириновый цикл. Как и все переносчики O_2 , гемоглобин может существовать в двух формах: диоксигенированной (диоксиформа) и оксигенированной (оксиформа). В первой из них железо (II) — высокоспиновый ион ($s=3/2$), он не входит в порфириновое «окно» (или «полость»), а возвышается над ним. Во второй форме (после присоединения кислорода) по «перпендикулярной» схеме Fe (II) характеризуется нулевым спином ($s=0$) и находится в плоскости, образованной четырьмя атомами пиррольного азота. По-видимому, размеры иона Fe^{2+} в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях разные и координационное число меняется от 5 до 6—7. Поглощение кислорода гемоглобином происходит при определенном pH раствора, в котором растворен кислород.

Медьсодержащий протеин — гемоцианин — обратимо поглощает молекулярный кислород. Структура его не выяснена, молекулярная масса его субъединицы 25 000—75 000, молекулярная масса всего металлопротеина приближается к четырем миллионам. Изменение pH раствора резко сказывается на способности поглощать O_2 .

Уже много лет продолжают исследования координационных соединений с молекулярным кислородом в качестве лиганда. Такие соединения представляют большой интерес для бионеорганической химии как простые модели довольно сложных биосистем. Молекула кислорода — необычный лиганд, она является одновременно σ -донором (π_u - и σ_g -орбитали) и π -акцептором.

§ 5. МЕТАЛЛОФЕРМЕНТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ

Ионы металлов играют исключительную роль в ферментативном катализе (биокатализе). Изученные биокаталитические реакции можно разделить на две большие группы: гидролитические реакции и окислительно-восстановительные (к последним относятся и реакция фиксации атмосферного азота).

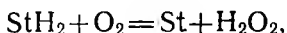
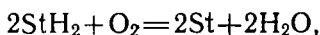
В состав ферментов, катализирующих гидролитические реакции, входят ионы металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . Ферменты, катализирующие редокс-процессы, содержат железо, молибден и кобальт. Последние группы более многочисленны и более важны для жизненных процессов. При гидролитических процессах не происходит переноса электронов и изменения степени окисления атомов субстрата. Поэтому металлоферменты, катализирующие

поставляющая энергию в необходимых количествах строго определенными порциями. Она катализируется ионами Be^{2+} ; Ca^{2+} ; M^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} .

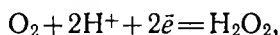
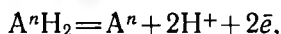
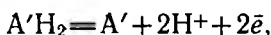
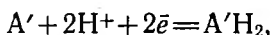
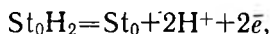
Рассмотрим металлоферменты, катализирующие *окислительно-восстановительные процессы*.

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие в организме, являются источником свободной энергии, необходимой для реализации многочисленных жизненных функций. Основным окислителем оказывается молекулярный кислород, а продуктами его восстановления — вода или пероксид водорода.

Протекающие в организме окислительно-восстановительные реакции суммарно можно представить в виде одного из двух уравнений:



где St — окисленная форма субстрата, а StH_2 — его восстановленная форма. Обе реакции протекают очень медленно, по многостадийному механизму с участием ряда металлоферментов на промежуточных стадиях. Цепь реакций можно записать как серию более простых редокс-процессов типа:



где $\text{A}' \dots \text{A}^n$ — промежуточные вещества.

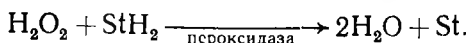
В начале цепи могут находиться сахара, альдегиды, фенолы, некоторые кислоты, сероводород, гидросульфит и др. В конце цепи кроме окислительно-восстановительных пар с участием кислорода также нитрат (нитрит, азот, аммиак и др.). Приведенную цепь можно рассматривать как цепь передачи электронов или атомов водорода (и даже гидрид-иона H^-) от H_2 к O_2 через промежуточные вещества A , A' , \dots , A^n .

Ускорение этих процессов (своеобразного транспорта электронов, ионов или атомов) достигается при участии многочисленных ферментов, большинство из которых относится к группе металлопротеинов. В качестве коферментов в редокс-процессах выступают не только ионы металлов или их комплексов, но и некоторые органические вещества. Наиболее хорошо изучены цинксодержащие дегидрогеназы.

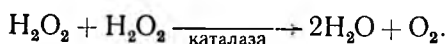
В живых организмах содержится большое количество металлопротеинов, содержащих железо, о чем уже говорилось. Они разделяются на две группы: гемовые протеины, содержащие порфириновое кольцо, выполняющие роль переносчиков O_2 (о них уже го-

ворилось), и не гемовые протеины. Сюда следует прежде всего отнести цитохромы, обладающие свойствами ферментов.

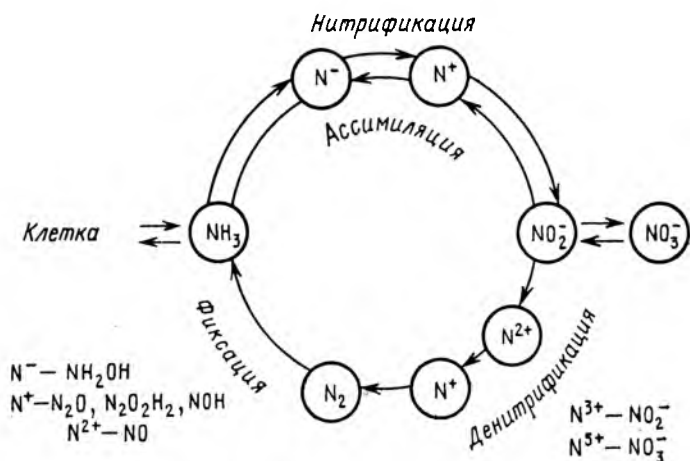
Цитохромы участвуют в окислительном фосфорилировании. Важную роль в жизнедеятельности организма играют железосодержащие ферменты — пероксидаза и каталаза. Пероксидаза катализирует реакцию окисления различных субстратов перекисью водорода:



Каталаза ускоряет распад перекиси водорода с выделением молекулярного кислорода:



Интересны биологические системы, включающие кобальт. Наиболее изучен в этом ряду кофермент — витамин B_{12} . В состав его входит коррин, аналог порфирина. Кофермент B_{12} в организме выполняет ряд функций: участвует в переносе CH_3 -группы (мети-



18.3. Процессы круговорота азота в биосистемах

лирование), перестройке скелетов молекул и реакциях восстановления органических субстратов. Для него характерны изменение координационного числа Co^{3+} с 6 до 5 и легкая восстанавливаемость



До сих пор рассматривались редокс-процессы с участием кислорода и водорода, но такие реакции могут протекать и с участием соединений азота в различных степенях окисления, а также с участием металлоферментов сложного состава. Важнейшие из этих процессов представлены на рис. 18.3.

Подробно изучен процесс окисления нитритов — восстановления нитратов, происходящий при участии молибденсодержащих протеинов.

Большой интерес представляют комплексные соединения металлов с нуклеиновыми кислотами — *металлополинуклеотиды*. В них металлы играют важную роль в стабилизации структур ДНК, в процессах синтеза белка.

§ 6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ БИОКООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время наметилось несколько областей практического использования теоретических достижений бионеорганической химии: в медицине, сельском хозяйстве и при исследовании биологических циклов токсических элементов при попадании их соединений в окружающую среду и при взаимодействии их там с различными организмами.

В медицине использование достижений бионеорганической химии основано на том, что концентрация и количества биометаллов в различных тканях нормально функционирующего организма поддерживаются на строго определенном уровне путем строгого контроля с помощью системы соответствующих протеинов и гормонов. Недостаток, равно как и избыток, биометаллов приводит к тяжелым заболеваниям. Недостаток железа приводит к анемии, его избыток — к сидерозису; недостаток меди вызывает диструкцию сосудов, избыток ее — болезнь Вильсона вследствие накопления меди в печени, мозге, почках (цирроз, нефрит, лейкемия и др.); недостаток цинка резко снижает активность многочисленных ферментов; избыток калия влияет на сердечную деятельность. Поэтому применяются детоксиканты — вещества, избирательно связывающие токсичные металлы или вредный избыток биометаллов за счет образования комплексных соединений с ними. Эффективно использование биокоординационных соединений в качестве противораковых препаратов. Это прежде всего *цис*-изомеры Pt(II) — $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ и др.

Роль биокоординационных соединений в охране окружающей среды от загрязнений токсичными элементами велика. Токсичные металлы участвуют в геоциклах и биоциклах. Установлены биоциклы таких вредных элементов, как ртуть, мышьяк. Подобные биоциклы могут наблюдаться для таких элементов, как олово, палладий, платина, золото. Использование подходов бионеорганической химии при исследовании столь сложной проблемы, как взаимодействие живых организмов с резко изменяющейся под влиянием деятельности человека окружающей средой, только начинается. В ближайшем будущем применение подходов бионеорганической химии к проблеме охраны окружающей среды (химической экологии) получит самое широкое развитие.

РАДИОАКТИВНОСТЬ В ХИМИИ

§ 1. РАДИОАКТИВНОСТЬ

До конца XIX в. атомы рассматривали как неделимые и неизменные частицы, поскольку не было известно ни одного случая превращения элементов друг в друга. Допускалось, что каждый элемент состоит из идентичных атомов, обладающих одинаковой массой и имеющих одинаковые физические и химические свойства. Атомы, из которых состоят все элементы, считали простейшей формой материи.

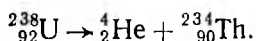
В 1896 г. Беккерель обнаружил, что соли урана испускают какие-то лучи, которые проходят через черную бумагу и засвечивают фотопластинку, подобно известным уже в то время лучам Рентгена. Эти же лучи вызывают флуоресценцию некоторых веществ, а также появление электропроводности в воздухе. Открытое явление было названо *радиоактивностью*. Беккерель установил, что радиоактивность — это свойство элемента урана, не зависящее от его агрегатного состояния или формы химических соединений, в состав которых он входит.

Вскоре были открыты другие радиоактивные элементы. В 1898 г. Пьер и Мария Кюри открыли радиоактивные полоний и радий, а Шмидт обнаружил радиоактивность тория. В 1899 г. Дебьерн открыл актиний. В настоящее время в природе известно около 50 различных радиоактивных атомов.

В 1903 г. Резерфорд и Содди показали, что радиоактивное излучение появляется при распаде атомов радиоактивных элементов с превращением их в атомы других элементов. После того как было установлено строение атома, стало ясно, что *радиоактивность — это свойство ядер атомов*.

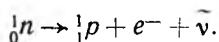
Виды радиоактивного распада. Атомные ядра радиоактивных элементов могут испытывать различные превращения. Некоторые из них рассматриваются ниже.

В процессе *α-распада* ядро испускает α-частицу, т. е. ядро гелия ${}^4_2\text{He}$, состоящее из двух протонов и двух нейтронов. Таким образом, дочернее ядро имеет на два нейтрона и два протона меньше, чем исходное. Примером такой реакции может служить следующая:

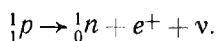


В процессе *β-распада* ядро испускает электрон (электронный, или β⁻-распад) или позитрон (позитронный, или β⁺-распад), которые возникают в самый момент β-распада. (Их нет в ядре.)

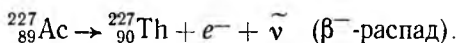
Электроны образуются в результате превращения нейтрона в протон по реакции



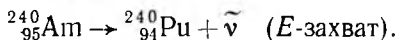
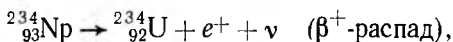
Позитроны образуются в результате превращения протона в нейтрон:



Первая реакция может проходить как в атомном ядре, так и со свободным нейтроном, так как масса последнего (1,0086650 а.е.м.) больше суммы масс протона (1,0072764 а.е.м.) и электрона (0,0005486 а.е.м.). В свободном состоянии нейтрон испытывает β -распад с периодом полураспада (см. ниже) $T=11,7$ мин. А вторая реакция возможна только внутри ядра и за счет его энергии, так как масса протона меньше массы нейтрона и позитрона. Третьим видом β -распада является захват ядром электрона из электронной оболочки своего атома (E -захват, или K -захват). Во всех трех случаях β -распад сопровождается испусканием нейтрино (ν) или антинейтрино ($\bar{\nu}$). В результате β^- -распада количество протонов в ядре возрастает и его заряд повышается на единицу. Например:

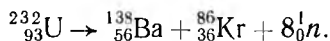


В результате β^+ -распада и E -захвата заряд ядра понижается на единицу (исчезает один протон). Например:



Массовое число ядра (т. е. количество нуклонов) при всех видах β -распада остается неизменным: ядро превращается в изобар (один нейтрон превращается в протон или наоборот).

В процессе *спонтанного деления* происходит самопроизвольное расщепление ядер с $Z \geq 90$ (торий, протактиний, уран и трансурановые элементы) на два ядра-осколка с примерно равными массами ($M_1 : M_2 \approx 2 : 3$). Например:

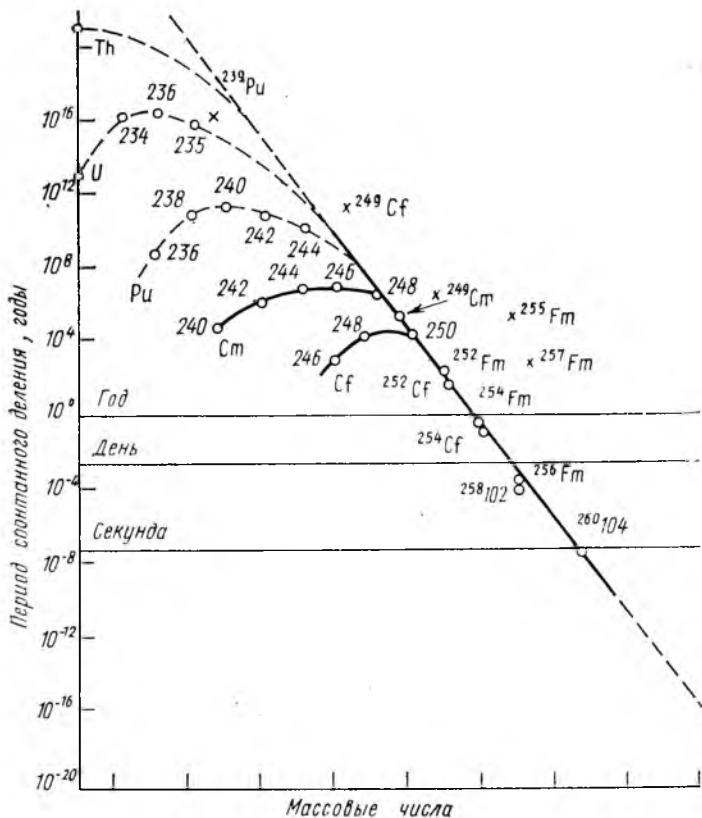


При таком распаде образуются разнообразнейшие осколки, которые могут испытывать дальнейшие радиоактивные превращения, сопровождающиеся α -, β - и γ -излучениями, так что приведенное уравнение весьма условно.

Период полураспада для спонтанного деления тория очень велик ($\sim 10^{18}$ лет). Несколько меньше он для урана ($\sim 10^{16}$ лет) и очень быстро уменьшается с ростом отношения квадрата заряда ядра к массовому числу Z^2/A (до долей секунды у курчатовия). При $Z^2/A \approx 45-50$ ($Z=120-125$) период полураспада должен

быть порядка ядерного времени 10^{-23} с (рис. 19.1). (Не здесь ли естественная граница периодической системы?!)

Образующиеся в результате радиоактивного распада ядра находятся в возбужденном состоянии. Такое состояние ядра может возникнуть также при бомбардировке ядер ускоренными частицами.



19.1. Зависимость периода спонтанного деления от массового числа ядра (Ан. Н. Несмеянов)

Из возбужденного состояния ядро самопроизвольно переходит в менее возбужденное, или основное, состояние излучением γ -кванта. γ -Излучателями являются практически все дочерние ядра — продукты α - и β -радиоактивных ядер, так как они образуются не только в основном, но и в возбужденных состояниях. Энергия γ -квантов лежит в пределах от 0,5 до 2,5 МэВ.

Обычно время жизни возбужденного состояния ядра бывает очень небольшим ($\tau \leq 10^{-13}$ с). Однако в некоторых случаях оно может существовать очень долго: секунды, часы, годы и даже ты-

сячелетия. Такие состояния (уровни) называются метастабильными, а ядра, имеющие такие состояния, называются *изомерами*. Изомеры могут обладать различными типами радиоактивности. Например, одна треть атомов ${}^{232}_{90}\text{Th}$ α -, а две трети — β -радиоактивны.

Скорость радиоактивного распада. Радиоактивный распад является результатом внутриядерных процессов и не связан с взаимодействием между различными ядрами. Поэтому реакция радиоактивного распада описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$-\frac{dN}{d\tau} = \lambda N. \quad (19.1)$$

Таким образом, скорость распада, или количество распадов в единицу времени, пропорциональна количеству имеющихся радиоактивных ядер N . Коэффициент пропорциональности (имеющий смысл константы скорости для реакций первого порядка) λ называется постоянной распада и имеет для каждого радиоактивного элемента вполне определенное значение. Интегрирование уравнения (19.1) дает

$$N = N_0 e^{-\lambda\tau}. \quad (19.2)$$

Здесь N — количество еще не распавшихся атомов к моменту времени τ из общего первоначального количества атомов N_0 . Выбрав время $\tau = T$, за которое распалась половина первоначального количества, так что $N = 1/2 N_0$, и подставив эти значения в уравнение (19.2), получим

$$1/2 = e^{-\lambda T}$$

и

$$\ln 2 = \lambda T. \quad (19.3)$$

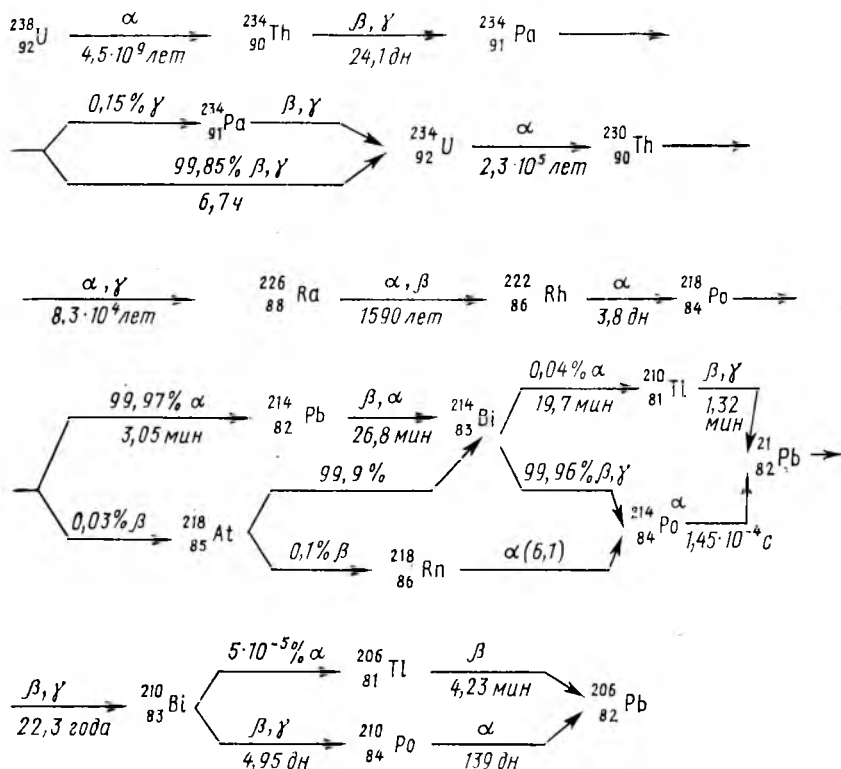
Таким образом, постоянная распада однозначно связана с так называемым периодом полураспада T . Зная одну величину, легко рассчитать вторую.

Именно величиной периода полураспада чаще всего характеризуется устойчивость ядер атомов. Эта величина может меняться в очень широких пределах. Например, ${}^{212}_{84}\text{Po}$ испытывает α -распад с $T = 3 \cdot 10^{-7}$ с, а ${}^{232}_{90}\text{Th}$ — спонтанное деление с $T = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет. (Указанные ядра имеют изомеры, распадающиеся и по другому механизму с другими величинами T).

В качестве примера на рис. 19.2 показана последовательность радиоактивных превращений природного урана. Над стрелками обозначен тип распада, а под ними приведен период полураспада. Разветвления свидетельствуют о наличии изомерных ядер; в этом случае указана доля атомов, распадающихся по данному типу.

Из закона радиоактивного распада вытекает важное следствие, касающееся количественных соотношений между отдельными членами радиоактивного ряда. В самом деле, допустим, что имеется

некоторое количество чистого радия. При его распаде образуется радон, претерпевающий, в свою очередь, дальнейший распад (см. рис. 19.2). Так как скорость распада и радия и радона зависит от их наличных количеств, то вначале, когда атомов радона еще мало, его будет образовываться из радия больше, чем распадаться. Однако по мере накопления радона его распад станет ускоряться, и, наконец, наступит равновесие, при котором будет



19.2. Радиоактивный ряд урана

распадется столько же атомов радона, сколько их образуется за это же время. (Это равновесие устанавливается приблизительно за 2 месяца.) Но число образующихся атомов радона равно числу распадающихся атомов радия. Отсюда следует, что при равновесии за одно и то же время распадается одинаковое число атомов радия и радона, т. е. скорости их распада равны.

Очевидно, аналогичное рассуждение полностью применимо и к любой другой паре последовательных членов данного радиоактивного ряда. Поэтому между всеми ними должно в конце концов установиться радиоактивное равновесие, характеризующееся тем,

что скорости распада всех членов ряда одинаковы, т. е. в соответствии с уравнением (19.1)

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \dots$$

Или, учитывая уравнение (19.3),

$$\frac{N_1}{T_1} = \frac{N_2}{T_2} = \frac{N_3}{T_3} = \dots$$

Так как периоды полураспада T различны, то должны быть различны и относительные количества находящихся в радиоактивном равновесии атомов. В табл. 19.1 в качестве примера при-

Таблица 19.1

Изотоп	$^{238}_{92}\text{U}$	$^{234}_{90}\text{Th}$	$^{234}_{92}\text{U}$	$^{226}_{88}\text{Ra}$	$^{218}_{86}\text{Rn}$
T	$4,5 \cdot 10^9$ лет	24,1 дн	$2,3 \cdot 10^5$ лет	1590 лет	0,02 с
Количество вещества, г	$9,93 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	50,1	0,33	$1 \cdot 10^{-18}$

ведены количества различных элементов, находящиеся в радиоактивном равновесии в природном уране (расчет сделан на 1 т урана).

Таким образом, зная период полураспада хотя бы одного члена ряда и количественные соотношения их при радиоактивном равновесии, можно рассчитывать периоды полураспада всех остальных членов. Именно таким образом по периоду полураспада радия был определен период полураспада урана, который невозможно измерить непосредственно из-за слишком медленного распада.

Строгое постоянство величины λ и, следовательно, T и независимость ее от внешних условий (активационный барьер, или энергия активации, при α -распаде, например, составляет 25—30 МэВ/атом, или $\sim 2,5$ млрд кДж/моль) позволяют использовать измерение скорости радиоактивного распада для определения возраста минералов или других веществ.

Один из методов основан на количественном определении очень небольшого содержания гелия в минералах урана или тория. α -Частицы, излучаемые этими элементами, превращаются в гелий. В плотных породах, например в граните, он остается в виде включений, так что по количеству обнаруженного газа можно вычислить время его образования. 1 г урана в равновесии с продуктами своего распада образует $\sim 10^{-7}$ см³ гелия в год. В табл. 19.2 приведены примеры для некоторых минералов, образовавшихся в различные геологические эпохи. Приведенные цифры минимальны, так как не исключено, что часть гелия потеряна.

Другие методы определения возраста горных пород заключаются в определении количественных соотношений $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$,

$^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$, $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ и $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$. Возраст некоторых горных пород Финляндии, Канады, Африки, как было установлено этим методом, достигает 3,0 млрд лет, а возраст метеоритов — ~4,5 млрд лет. По современным представлениям, последняя величина равняется также возрасту Земли и других планет Солнечной системы.

Одним из наиболее интересных прикладных радиоактивных методов является определение возраста углеродсодержащих материалов. Метод основан на предположении о том, что отношение

количеств радиоактивного изотопа углерода ^{14}C и стабильного ^{12}C в живых организмах (в растениях, усваивающих углекислый газ из воздуха, и в животных, питающихся этими растениями) равно их отношению в атмосфере (10^{-12}), где оно не меняется во времени. После прекращения жизнедеятельности, т. е. после прекращения обмена с внешней средой, вышеуказанное отношение

должно уменьшаться. Зная период полураспада ^{14}C , равный 5760 лет, можно определить время гибели живого организма. Таким способом определяют возраст предметов, если он не превышает 50 тыс. лет. Например, возраст органических остатков организмов, погибших во время последнего оледенения Европы, оказался равным $10\,800 \pm 1200$ лет. В пещере Леско вблизи Монтиньяка во Франции сохранились замечательные рисунки, сделанные доисторическим человеком; на основании анализа древесного угля из очагов, обнаруженных в этой пещере, удалось установить их возраст: $15\,500 \pm 900$ лет.

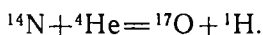
Таблица 19.2

Минерал	Геологический период	Возраст, млн лет
Циркон	Плиоцен	1,5
Циркон	Миоцен	5,7
Сидерит	Олигоцен	7,0
Гематит	Девон	112
Лимонит	Каменноугольный	128
Торионит	Силур	226
Циркон	Докембрий	543

§ 2. ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ

Предметом ядерной химии являются реакции, в которых происходит превращение элементов, т. е. изменение ядер их атомов. Самопроизвольный распад радиоактивных атомов, рассмотренный выше, представляет собой ядерную реакцию, в которой исходным является одно ядро. Известны и другие реакции, в которых с ядром реагируют протон p , дейтрон (ядро атома дейтерия ^2H) d , альфа-частица α , нейтрон n или фотон γ (обычно гамма-лучи). Удалось вызвать атомные превращения и под действием очень быстрых электронов. Вместо α -частиц (ядер ^4He) иногда используют ядра более легкого изотопа гелия ^3He . В последнее время все шире применяют для бомбардировки атомных ядер ускоренные ядра более тяжелых элементов вплоть до неона.

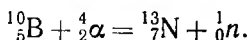
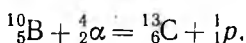
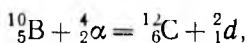
Первой ядерной реакцией, осуществленной в лаборатории, была реакция (Резерфорд, 1919)



В этой реакции ядро азота реагирует с ядром гелия, обладающим значительной кинетической энергией. В результате соударения образуются два новых ядра: кислорода ^{17}O и водорода ^1H . Ядро ^{17}O стабильно, так что данная реакция не приводит к возникновению *искусственной радиоактивности*. В большинстве же ядерных реакций образуются нестабильные изотопы, которые затем серией радиоактивных превращений переходят в стабильные.

Согласно Реми, ядерные реакции можно классифицировать по аналогии с обычными химическими реакциями.

В большинстве искусственных ядерных превращений происходят так называемые реакции *вытеснения*, или *замещения*. Например:

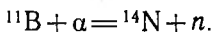
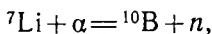
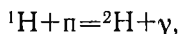


При написании ядерных реакций используют чаще сокращенную запись, когда бомбардирующая и выбиваемая частицы отделяются запятой и заключаются в скобки, перед которыми записывается символ исходного, а после — образующегося атома. Например приведенная реакция, впервые осуществленная Резерфордом, может быть записана так: $^{14}\text{N}(\alpha, p) ^{17}\text{O}$. В такой записи приведем еще примеры ядерных реакций замещения, происходящих при бомбардировке ускоренными частицами алюминия: $^{27}\text{Al}(d, \alpha) ^{25}\text{Mg}$, $^{27}\text{Al}(d, p) ^{28}\text{Al}$, $^{27}\text{Al}(d, n) ^{28}\text{Si}$, $^{27}\text{Al}(p, \alpha) ^{24}\text{Mg}$, $^{27}\text{Al}(n, p) ^{27}\text{Mg}$.

В результате реакции *присоединения* бомбардирующая частица захватывается ядром, которое, в свою очередь, не испускает никакой другой частицы, а освобождающаяся при этом энергия выделяется в виде γ -излучения, например: $^{27}\text{Al}(n, \gamma) ^{28}\text{Al}$, $^7\text{Li}(p, \gamma) ^8\text{Be}$.

Ядерные реакции *диссоциации* (как и реакции термической диссоциации молекул) вызываются кинетической энергией сталкивающихся частиц. Например: $^{79}\text{Br}(n, 2n) ^{78}\text{Br}$, $^2\text{H}(\alpha, n \text{ и } \alpha) ^1\text{H}$, $^2\text{H}(\gamma, n) ^1\text{H}$. Последняя реакция является *фотохимической* реакцией, т. е. вызванной действием электромагнитного излучения ядерной диссоциации.

В настоящее время известен ряд *обратимых* реакций:



Наличие мощного источника нейтронов, каким являются ядерные реакторы, создало предпосылки для производства искусствен-

ных радиоактивных элементов с целью использования их радиоактивного излучения. В табл. 19.3 и 19.4 приведены некоторые наиболее часто применяемые на практике изотопы с характеристиками их излучения и реакциями получения.

Таблица 19.3

Радиоизотопы с чистым β^- -излучением

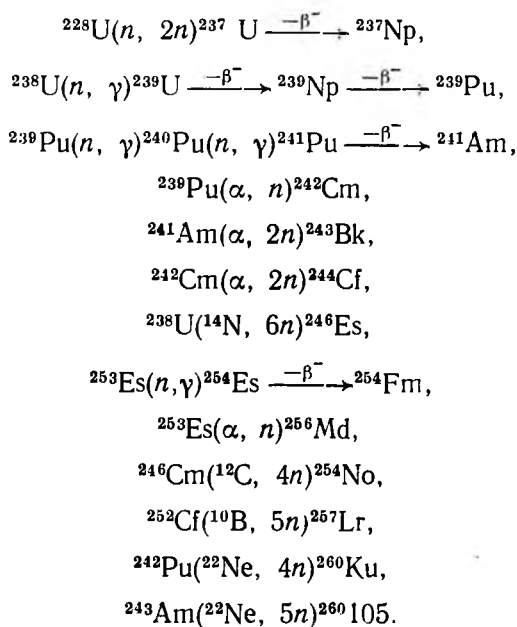
Изотоп	Период полураспада	Максимальная энергия β^- -лучей, МэВ	Продукт распада	Реакции получения
^3_1H	12,46 лет	0,0186	^3He	$^3\text{He} (n, p), ^6\text{Li} (n, \alpha)$
$^{14}_6\text{C}$	5760 лет	0,155	$^{14}_7\text{N}$	$^{12}\text{C} (n, 2n)$
$^{31}_{14}\text{Si}$	157 мин	1,48	$^{31}_{15}\text{P}$	$^{30}\text{Si} (n, \gamma), ^{31}\text{P} (n, p), ^{34}\text{S} (n, \alpha)$
$^{32}_{15}\text{P}$	14,07 дн	1,69	$^{32}_{16}\text{S}$	$^{31}\text{P} (n, \gamma), ^{32}\text{S} (n, p), ^{36}\text{Cl} (n, p)$
$^{86}_{34}\text{S}$	87,1 дн	0,169	$^{86}_{36}\text{Cl}$	$^{35}\text{Cl} (n, p)$
$^{46}_{20}\text{Ca}$	152 дн	0,254	$^{46}_{22}\text{Sc}$	$^{44}\text{Ca} (n, \gamma), ^{46}\text{Sc} (n, p)$
$^{89}_{37}\text{Sr}$	54,5 дн	1,463	$^{89}_{38}\text{Y}$	$^{88}\text{Sr} (n, \gamma), ^{89}\text{Y} (n, p)$

Таблица 19.4

Радиоизотопы с особо жестким γ -излучением

Изотоп	Период полураспада	Тип распада	Энергия γ -лучей, МэВ	Продукт распада	Реакции получения
$^{24}_{11}\text{Na}$	15,10 ч	β^-	2,755; 1,380	$^{24}_{12}\text{Mg}$	$^{23}\text{Na} (n, \gamma), ^{24}\text{Mg} (n, p), ^{27}\text{Al} (n, \alpha)$
$^{42}_{18}\text{K}$	12,44 ч	β^-	1,51	$^{42}_{20}\text{Ca}$	$^{41}\text{K} (n, \gamma), ^{42}\text{Ca} (n, p), ^{45}\text{Sc} (n, \alpha)$
$^{56}_{26}\text{Mn}$	2,59 ч	β^-	1,77; 0,822	$^{56}_{26}\text{Fe}$	$^{55}\text{Mn} (n, \gamma), ^{56}\text{Fe} (n, p), ^{59}\text{Co} (n, \alpha)$
$^{59}_{26}\text{Fe}$	46,3 дн	β^-	1,30; 1,10	$^{59}_{27}\text{Co}$	$^{58}\text{Fe} (n, \gamma), ^{59}\text{Co} (n, p)$
$^{60}_{27}\text{Co}$	5,26 лет	β^-	1,33; 1,17	$^{60}_{28}\text{Ni}$	$^{59}\text{Co} (n, \gamma), ^{60}\text{Ni} (n, p)$
$^{64}_{29}\text{Cu}$	12,88 ч	β^-	1,34	$^{64}_{30}\text{Zn}$	$^{63}\text{Cu} (n, \gamma), ^{65}\text{Cu} (n, 2n)$
$^{76}_{33}\text{As}$	1,187 дн	β^+, K β^-	1,70; 1,29; 0,55	$^{64}_{28}\text{Ni}$ $^{76}_{34}\text{Se}$	$^{64}\text{Zn} (n, p)$ $^{75}\text{As} (n, \gamma), ^{76}\text{Se} (n, p), ^{79}\text{Br} (n, \alpha)$
$^{124}_{51}\text{Sb}$	60 дн	β	2,04; 1,71; 0,730	$^{124}_{52}\text{Te}$	$^{123}\text{Sb} (n, \gamma), ^{127}\text{I} (n, \alpha)$
$^{140}_{58}\text{La}$	1,67 дн	β	1,63; 0,87	$^{140}_{58}\text{Ce}$	$^{139}\text{La} (n, \gamma), ^{140}\text{Ce} (n, p)$

Следующие ядерные реакции были впервые использованы для синтеза трансурановых элементов:



В табл. 19.5 приведены некоторые сведения об атомах трансурановых элементов.

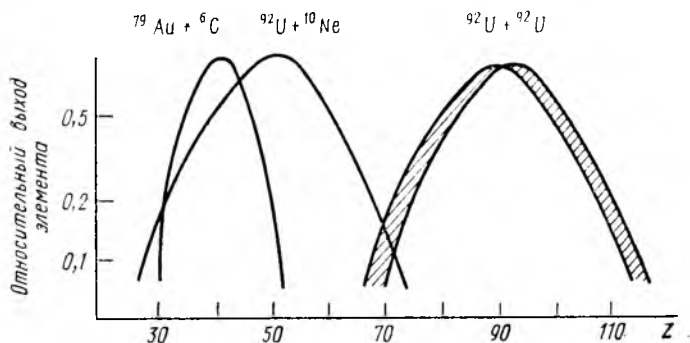
Таблица 19.5

Характеристики атомов трансурановых элементов (по Б. В. Некрасову)

Элемент	Атомный номер	Изотопы известны в пределах массовых чисел	Наиболее долгоживущий изотоп	Его период полураспада (α -распад)
Np	93	227—241	237	$2 \cdot 10^6$ лет
Pu	94	232—246	244	$8 \cdot 10^7$ лет
Am	95	237—246	243	$8 \cdot 10^8$ лет
Cm	96	238—252	247	$2 \cdot 10^7$ лет
Bk	97	242—251	247	$1 \cdot 10^8$ лет
Cf	98	242—254	251	$1 \cdot 10^8$ лет
Es	99	245—255	254	276 дн
Fm	100	244—257	257	80 дн
Md	101	255—258	258	54 дн
No	102	251—257	255	3 мес
Lr	103	256—259	256	24 с
Ku	104	257—261	261	70 с
?	105	260	260	1,6 с

Синтез более тяжелых элементов с помощью ускоренных ионов все более затруднен, так как период спонтанного деления с продвижением к более далеким элементам быстро падает (см. рис. 19.1). В то же время расчеты по оболочечной модели ядра показывают, что некоторые ядра могут обладать достаточной

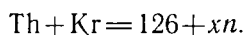
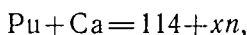
устойчивостью. В частности, ядро $^{298}114$ может иметь период полураспада порядка 10^8 лет. Весьма устойчивым может оказаться и ядро $^{310}126$. Такие ядра способны образоваться при взаимодействии двух тяжелых ядер, например ядер урана. Промежуточное сверхтяжелое ядро при делении распадается на два неравных ядра, одно из которых должно иметь массу больше массы урана. Это видно из рис. 19.3, где приведены экспериментальные кривые



19.3. Распределение по массам осколков деления ядер (Ан. Н. Несмеянов)

распределения по массам осколков деления ядер, полученных в реакциях ядер золота и углерода, а также урана и неона, и предполагаемая кривая для реакций ядер урана между собой. Трудность такого синтеза связана с необходимостью ускорения ядер урана до энергии 1600 МэВ. При этом осколки деления не должны иметь энергию возбуждения более 30—40 МэВ.

Более простые для осуществления реакции также могут привести к получению элементов 114 и 126, но менее стабильных изотопов:



Энергия ядерных реакций. В табл. 19.6 приведены энергии образования из нуклонов ядер наиболее распространенных изотопов элементов от водорода до цинка. Эти энергии в миллионы и сотни миллионов раз превосходят энергии образования молекул из атомов. Поэтому и энергии ядерных реакций огромны по сравнению с теплотами обычных химических реакций.

В табл. 19.7 приведены некоторые примеры экзо- и эндотермических ядерных реакций.

Использованию огромной энергии ядерных реакций препятствуют их чрезвычайно низкие выходы. Так как диаметр ядра очень мал ($\sim 10^{-5}$ диаметра атома), только незначительная часть потока частиц, проходящего через вещество, сталкивается с ядрами. Кроме того, проникновение частицы в ядро происходит лишь в не-

Энергии образования из нуклонов ядер элементов Н — Zп, млрд кДж/моль

Изотоп	Энергия образования	Изотоп	Энергия образования	Изотоп	Энергия образования
^1H	—	^{23}Na	18,1	^{45}Sc	37,4
^4He	2,7	^{24}Mg	19,1	^{48}Ti	39,6
^7Li	3,8	^{27}Al	21,7	^{51}V	43,0
^9Be	5,6	^{28}Si	22,8	^{52}Cr	44,1
^{11}B	7,4	^{31}P	25,4	^{55}Mn	46,5
^{12}C	8,9	^{32}S	26,2	^{56}Fe	47,5
^{14}N	10,1	^{35}Cl	28,8	^{59}Co	50,0
^{16}O	12,3	^{40}Ar	33,2	^{58}Ni	48,9
^{19}F	14,3	^{39}K	32,2	^{63}Cu	53,3
^{20}Ne	15,5	^{40}Ca	33,0	^{64}Zn	54,0

Таблица 19.7

Энтальпии некоторых ядерных реакций, млрд кДж/моль

Реакция	$-\Delta H$	Реакция	$-\Delta H$
$^9\text{Be}(p, \alpha)^6\text{Li}$	0,21	$^6\text{Li}(d, \alpha)^4\text{He}$	2,15
$^{16}\text{O}(p, \alpha)^{14}\text{N}$	0,38	$^{14}\text{N}(\alpha, p)^{17}\text{O}$	-0,12
$^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$	0,48	$^2\text{H}(\gamma, n)^1\text{H}$	-0,21
$^7\text{Li}(p, \alpha)^4\text{He}$	1,67	$^{14}\text{N}(n, 2n)^{13}\text{N}$	-1,01

большой части столкновений. Например, при облучении азота потоком α -частиц на 1 млн этих частиц, каждая из которых на своем пути длиной ~ 1 см проходит сквозь ~ 10 тыс. молекул азота и ионизирует их, происходит только одна ядерная реакция. В общем случае выход, т. е. число атомов, вступивших в ядерную реакцию, отнесенное к числу бомбардирующих частиц (протонов, дейтронов или α -частиц), лежит в интервале 10^{-5} — 10^{-11} . Гораздо большие выходы характерны для реакций, происходящих под действием нейтронов, так как в этом случае отсутствует электростатическое отталкивание частицы положительным ядром.

Некоторые из таких реакций нашли применение в ядерной энергетике. Одна из них — реакция деления урана под действием нейтронов. Важным условием практического использования этого процесса является освобождение в нем избыточных нейтронов, которые инициируют деление новых ядер. На рис. 19.4 приведена схема одного из возможных путей протекания реакции деления. Вообще же среди осколков, на которые делится ядро ^{235}U , обнаружены ядра брома, криптона, рубидия, стронция, иттрия, молибдена, технеция, сурьмы, теллура, йода, ксенона, цезия, бария, лантана, церия, празеодима, неодима, прометия, самария и европия.

Количество энергии, выделяющееся в этом процессе, составляет ~ 19 млрд кДж/моль, или 79,5 млрд кДж/кг урана.

Исторически первым и имеющим до сих пор самое серьезное значение было направление, цель которого — обнаружить и количественно определить или выделить сами по себе радиоактивные вещества. Второе направление — прикладное — связано с получением меченых соединений и применением радиоактивных изотопов в науке и промышленности (химических, физических, геохимических, биохимических, космохимических и других исследований).

Химию радиоактивных элементов отличают три главные особенности.

1. Наличие собственного излучения, которое создает особые возможности для их определения.

2. Ограниченное время существования, которое может составлять секунды и доли секунды, что требует особо экспрессных методов исследования.

3. Радиоактивные элементы во многих случаях получают в недоступных для взвешивания количествах.

О том, с какими задачами приходится встречаться при определении некоторых элементов, можно судить, например, по тому, что во всей земной атмосфере содержится всего 40 мг изотопа фосфора ^{32}P , еще меньше изотопа хлора ^{39}Cl — 2,5 мг. Тот факт, что их тем не менее находят и измеряют, свидетельствует об уровне развития современных методов исследования радиоактивных веществ.

Возможность определения элемента по радиоактивности зависит от его удельной активности. Последняя связана с периодом полураспада. Например, уран ^{238}U с $T=4,5 \cdot 10^9$ лет имеет удельную активность $3 \cdot 10^{-7}$ кюри/г; иными словами, активностью в 1 кюри обладают 3 т этого изотопа урана¹. У короткоживущих изотопов при радиоактивности 1 кюри масса очень мала. Например, висмут ^{214}Bi с $T=19,7$ мин при активности 1 кюри имеет массу всего $2,2 \cdot 10^{-8}$ г. Это значит, что для ^{238}U радиоактивность — плохая метка и методы определения его по другим признакам оказываются более точными. Для элементов с такой высокой удельной активностью, как у ^{214}Bi , самым чувствительным является метод определения их по радиоактивному излучению. В табл. 19.8 приведены некоторые дополнительные примеры.

Искусственные радиоактивные изотопы после облучения мишеней получают в концентрациях порядка 10^{-8} — $10^{-12}\%$, а в ряде случаев даже в виде отдельных атомов, распределенных в массе другого вещества. В связи с этим концентрирование радиоактивных элементов начинается с ультраразбавленных систем, в которых физико-химические закономерности могут отличаться от обычных. К этому разделу радиохимии относятся изучение состояния изотопов в ультрамалых концентрациях в растворе, газе и твердой фазе, распределение их между фазами в процессах соосаждения,

¹ 1 кюри — радиоактивность такого количества элемента, которое испытывает 37 млрд распадов в 1 с. Такой активностью обладает 1 г радия.

Физические характеристики некоторых природных изотопов

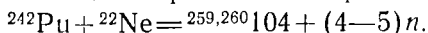
Изотоп		Период полураспада	Масса при актив- ности 1 кюри, г
символ	общепринятое название		
^3H	Тритий	12,26 лет	$1,03 \cdot 10^{-4}$
^{14}C	Углерод-14	5760 лет	0,226
^{32}P	Фосфор-32	14,1 дн	$3,52 \cdot 10^{-6}$
^{40}K	Калий-40	$1,3 \cdot 10^9$ лет	$1,45 \cdot 10^5$
^{238}U	Уран I	$4,51 \cdot 10^9$ лет	$3,00 \cdot 10^6$
^{234}Th	Уран X ₁	24,1 дн	$4,34 \cdot 10^{-5}$
^{230}Th	Торий	$8 \cdot 10^4$ лет	51,5
^{226}Ra	Радий	1620 лет	1,00
^{222}Rn	Радон*	3,823 дн	$6,54 \cdot 10^{-6}$
^{218}Po	Радий A	3,05 мин	$3,52 \cdot 10^{-9}$
^{214}Pb	Радий B	3,05 мин	$3,04 \cdot 10^{-8}$
^{232}Th	Торий	$1,41 \cdot 10^{10}$ лет	$9,16 \cdot 10^6$
^{220}Rn	Торон*	55 с	$1,08 \cdot 10^{-9}$
^{235}U	Уран-235	$7,1 \cdot 10^8$ лет	$4,67 \cdot 10^5$
^{237}Np	Нептуний-237	$2,2 \cdot 10^6$ лет	$1,46 \cdot 10^3$
^{239}Pu	Плутоний-239	$2,43 \cdot 10^4$ лет	16,3

адсорбции, ионного и изотопного обмена и электрохимия радиоактивных элементов.

В случае образования радиоактивного изотопа в мишени по ядерной реакции, протекающей с изменением заряда ядра ($n, p; n, \alpha; p, n; p, \gamma; d, n; d, 2n; \alpha, p; \alpha, n; \alpha$ - и β -распад и т. п.), т. е. с образованием нового элемента, можно произвести его химическое отделение. При этом в большинстве случаев необходимо прибавление стабильного изотопа выделяемого радиоактивного элемента — так называемого изотопного носителя, так как абсолютные количества радиоактивных изотопов, получающихся при ядерных превращениях, и их концентрация так малы, что при попытке их выделения методом осаждения, например, невозможно достигнуть величины произведения растворимости даже наименее растворимых соединений.

В табл. 19.9 приведены некоторые примеры использования различных методов для выделения и идентификации короткоживущих изотопов.

Рекордной является химическая идентификация 104-го элемента, выполненная в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне. Этот элемент был получен в результате облучения мишени из ^{242}Pu пучком ионов ^{22}Ne , ускоренных до энергии 115 МэВ на 310-сантиметровом циклотроне многозарядных тяжелых ионов:



Было установлено, что изотопы с массовыми числами 259 и 260 имеют периоды полураспада 4,5 и 0,1 с соответственно. Однако

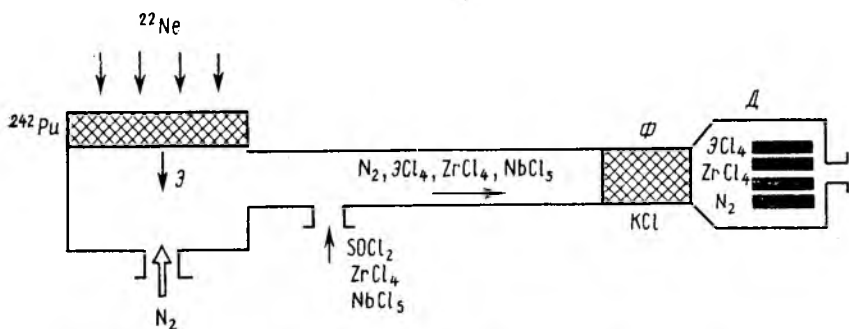
Таблица 19.9

Примеры использования быстрых радиохимических методов для выделения короткоживущих изотопов

Изотоп	Период полураспада	Реакция получения	Мишень	Краткое описание метода выделения	Время выделения
^{10}C	19,1 с	$^{10}\text{B} (p, n)$	H_3BO_3	газообразный CO_2 поглощался раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Измерялась радиоактивность осадка BaCO_3	20с
^{34}P	12,5 с	$^{37}\text{Cl}(n, \alpha)$	раствор KCl	к облученному раствору добавлялась смесь Na_2PO_4 и HNO_3 , и ^{34}P осаждался в виде фосфоромолибдата.	30 с
^{113}Pd ^{114}Pd ^{115}Pd	1,4 мин 2,4 мин 45 с	$\text{U} + d$	У-фольга	Мишень растворялась в царской водке, содержащей в качестве носителя 2 мг Pd . После осаждения из раствора AgCl Pd экстрагировался CHCl_3 как комплекс с диметилглиоксимом. Органическая фаза промывалась разбавленной HNO_3 . Pd реэкстрагировался концентрированной NH_4OH . Для отделения загрязнений осаждался $\text{Fe}(\text{OH})_3$, после чего Pd восстанавливался Zn -порошком, промывался и измерялся	3 мин
^{223}Fr	22 мин	α -распад	^{227}Ac	раствор актиния, содержащий аммонийную соль органической кислоты (шавелевой, лимонной и др.), помещался в ячейку для электрофореза. К кошам полоски бумаги прикладывался потенциал 80 В/см. Разделение основано на различной подвижности ионов вдоль полосы бумаги	1 мин

утверждать с полной определенностью, что эти изотопы принадлежат 104-му элементу, нельзя, так как взаимодействие ядер плутония с ядрами неона может привести к образованию еще нескольких изотопов других (не 104-го) трансурановых элементов с *не изученными* до сих пор свойствами.

Для химической идентификации 104-го элемента была использована разница в свойствах высших хлоридов элементов III группы, к которой принадлежат актиниды, IV, к которой должен принадлежать 104-й элемент, и V группы периодической системы. В отличие от высших хлоридов IV и V групп хлориды элементов III группы нелетучи. В отличие от хлоридов IV группы хлориды элементов V группы в некоторых условиях взаимодействуют с хлоридами щелочных металлов, образуя комплексные соединения типа $K[TaCl_6]$.

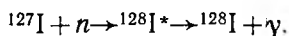


19.5. Схема установки для исследования химических свойств курчатовия

На рис. 19.5 приведена схема использованной установки. Атомы трансурановых элементов, образовавшиеся при взаимодействии ядер неона и плутония, вылетают из мишени благодаря импульсу, полученному от иона Ne (ядра отдачи), и потоком азота переносятся в пространство, где в результате взаимодействия с мощным хлорирующим агентом $SOCl_2$ образуют высшие хлориды и смешиваются с добавляемыми в систему хлоридами циркония и ниобия. Затем смесь хлоридов переносится током азота сквозь трубу, нагретую до $300^\circ C$. На стенках этой четырехметровой трубы сконденсируются хлориды типа $ЭCl_3$, а летучие хлориды $ЭCl_4$ и $ЭCl_5$ вместе с хлоридами $ZrCl_4$ и $NbCl_5$ пройдут через нее и попадут в фильтр Φ , заполненный хлоридом калия, где происходит поглощение соединений типа $ЭCl_5$. Хлориды $ZrCl_4$ и $ЭCl_4$ попадают в детектор D , регистрирующий спонтанное деление 104-го элемента. После многочасового облучения мишени было зарегистрировано 11 случаев деления. Тем самым было доказано, что полученный элемент — курчатовий — принадлежит к IV группе периодической системы элементов.

Если радиоактивный изотоп получен по ядерной реакции, идущей без изменения заряда ядра ($n, \gamma; n, 2n; n, n; \gamma, n; d, {}^3\text{H}; d, p$; изомерный переход), то отделение его от материала мишени может основываться лишь на эффекте *отдачи*, в результате которого при соответствующем подборе мишени часть атомов радиоактивного элемента получается в отделимой от материнского вещества химической форме (иное соединение, иное валентное состояние).

Например, при облучении нейтронами йода-127 идет реакция:



Здесь звездочкой отмечено возбужденное состояние ядра. Для разделения изотопов йода ${}^{127}\text{I}$ и ${}^{128}\text{I}$ в качестве мишени используется йодистый этил. Образующийся атом ${}^{128}\text{I}$ после испускания γ -кванта приобретает настолько большую кинетическую энергию отдачи, что вылетает из молекулы и оказывается в свободном состоянии, т. е. может быть отделен от материала мишени.

Если ядерный процесс происходит в тонком слое твердого вещества или суспензии, то образовавшиеся радиоактивные ядра отдачи вылетают из твердого вещества и могут быть собраны на коллекторе, поставленном вблизи мишени, или отделены вместе с растворителем от суспензии. Этот способ был использован и в вышеописанном опыте по идентификации курчатовия.

Искусственное получение радиоактивных изотопов позволяет использовать *метод радиоактивных индикаторов*, или *меченых атомов*, для исследования физико-химических процессов с участием любого химического элемента.

Метод основан на явлении изотопии радиоактивных элементов с неактивными. Будучи добавлены к стабильному изотопу, радиоактивные атомы сопровождают его при всех дальнейших превращениях вещества и благодаря своему радиоактивному излучению позволяют определить даже невесомые количества вещества.

В методе меченых атомов предполагают полную идентичность изотопов и пренебрегают изотопными эффектами. Однако их надо иметь в виду, особенно при работе с легкими элементами. Для изотопов водорода скорость некоторых химических процессов может отличаться на десятки и даже сотни процентов; для изотопов углерода эти отличия достигают 10%; для более тяжелых элементов с меньшей относительно разницей масс изотопов различия обычно малы. В качестве примера можно назвать реакцию разложения муравьиной кислоты под действием серной. Отношение констант скоростей разложения для молекул, содержащих изотопы ${}^{14}\text{C}$ и ${}^{12}\text{C}$, равно 0,91 при 25°C . Обычно медленнее идут реакции с веществами, содержащими более тяжелый изотоп.

Метод меченых атомов позволяет изучать распределение атомов, групп атомов, молекул или массы вещества между различными частями системы (фазами, химическими соединениями, органами растений, животных и т. д. и т. п.); анализировать качест-

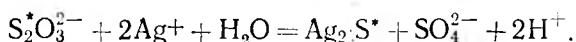
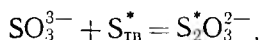
венный и количественный состав фаз; определять физико-химические константы; исследовать механизм и кинетику химических реакций, строение молекул.

Таблица 19.10

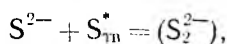
Чувствительность нейтронного активационного анализа при использовании реактора с замедлителем нейтронов при интенсивности потока 10^{12} нейтронов/см²·с и времени облучения 10 ч (по А. Н. Несмеянову)

Химический элемент	Чувствительность определения, г
Ca, Si, Bi, S, Te	10^{-6}
Ag, Hg, Sr, Nd, Tl, Sn, Zr, Cr, Mo, Pt, Ru, Te	10^{-7}
K, Cs, Ba, Zn, Cd, Y, Ce, Er, In, Ge, Pb, Hf, P, Sc, Co, Ni, Os	10^{-8}
Na, Cu, Au, Al, La, Pr, As, Sb, Se, Br, Fb, Yb, Tm, Ta, W	10^{-9}
Sm, Ho, In, Mn, Re	10^{-10}
Eu, Dy	10^{-11}
	10^{-12}

Например, при помощи «радиосеры» ^{35}S , характеризующейся сравнительно медленным β -распадом ($T=88$ дн), удалось доказать неравноценность атомов серы в тиосульфат-ионе $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, осуществив реакцию его синтеза и разложения:

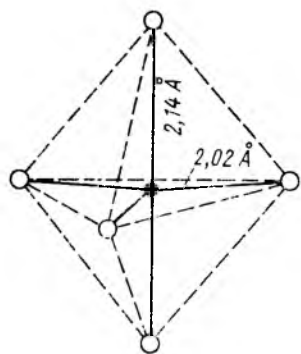


Звездочка обозначает вещество, обладающее радиоактивностью. Неравноценность атомов серы доказывается наличием активности только осадка — сульфида серебра, но не сульфат-иона. Аналогично показывается равноценность атомов серы в дисульфид-ионе:



Здесь радиоактивны оба продукта разложения.

Если одинаковые атомы занимают неравноценное положение в молекуле, то скорость их изотопного обмена с другими веществами различна. Например, изотопный обмен между PCl_5 и Cl_2^* в среде четыреххлористого углерода протекает так, что два атома хлора обмениваются быстро, а три медленно. Это соответствует строению молекулы PCl_5 , приведенному на рис. 19.6.



19.6. Строение молекулы PCl_5

Замечательным примером применения радиоактивных индикаторов в аналитической химии является радиоактивационный анализ. Он основан на образовании в анализируемом материале радиоактивных изотопов или продуктов их превращений определяемых элементов под действием ядерных частиц. Его целесообразно использовать для определения малых примесей, когда обычные аналитические методы непригодны из-за ограниченной чувствительности. В табл. 19.10 приведена чувствительность активационного анализа при использовании для облучения анализируемого вещества медленных нейтронов ядерного реактора.

Примеры использования метода радиоактивных индикаторов можно продолжать практически неограниченно.

§ 4. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Проходя сквозь вещество, ядерные частицы взаимодействуют в основном с электронными оболочками атомов, а не с ядрами, так как доля пространства, занимаемая последними, весьма мала и составляет $\sim 10^{-13}$ об.%. Главный результат взаимодействия этих частиц с веществом — ионизация и (или) возбуждение молекул. Поэтому γ -лучи, быстрые электроны, протоны, нейтроны, дейтроны, α -частицы, осколки деления ядер, ядра отдачи, возникающие при ядерных реакциях, потоки ускоренных многозарядных ионов называются *ионизирующими излучениями*.

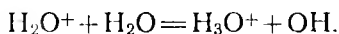
Предметом *радиационной химии* является изучение химических превращений, происходящих в веществе под действием ионизирующих излучений.

Представление о возможных радиационно-химических реакциях можно получить, рассматривая результат действия ионизирующего излучения на воду.

Продуктами *радиолиза* воды являются атомы H, радикалы OH и HO_2 , молекулы O_2 и H_2O_2 , а также гидратированные электроны $e^- \cdot aq$. Свободные радикалы появляются в результате совокупности физических и химических процессов, следующих за прохождением ионизирующей частицы через воду.

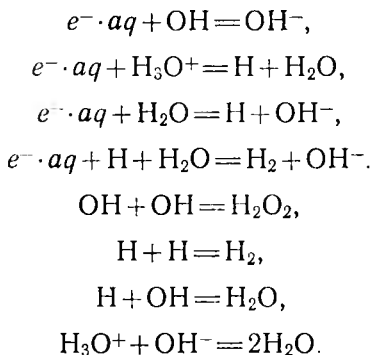
Эти процессы можно охарактеризовать следующими временами. Передача воде энергии ионизирующего излучения происходит за 10^{-16} — 10^{-18} с; при этом возникают возбужденные молекулы воды, ионы H_2O^+ и свободные электроны. Последние, обладая значительной энергией, ионизируют и возбуждают еще несколько молекул воды. В конечном итоге в случае гамма-, рентгеновского или электронного облучений образуются отдельные изолированные группы ионизированных и возбужденных молекул («шпоры»), где и разыгрываются первичные акты химического действия ионизирующего излучения. В случае тяжелых частиц «шпоры» расположены близко друг к другу и сразу же после своего появления сливаются в сплошную цилиндрическую колонку.

Примерно через 10^{-13} — 10^{-14} с проходит реакция



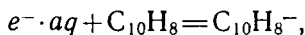
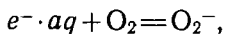
Через 10^{-10} — 10^{-11} с выбитый из электронной оболочки молекулы электрон, взаимодействуя со средой, «захватывается» ею, т. е. гидратируется.

Таким образом, через 10^{-10} — 10^{-11} с после прохождения ионизирующей частицы в ее треке имеются радикалы OH^- , гидратированные электроны $e^- \cdot aq$, ионы H_3O^+ и возбужденные молекулы воды. Концентрация их довольно высока ($\sim 0,1$ — $1,0$ М), и поэтому они быстро (константы скоростей реакций составляют $5 \cdot 10^9$ — 10^{11} л/моль·с) взаимодействуют друг с другом:

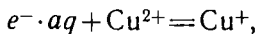


Эти реакции в треке протекают в период 10^{-8} — 10^{-10} с после прохождения ионизирующей частицы. За время более 10^{-8} с «шпоры» настолько расширяются, а концентрация частиц в них настолько уменьшается, что становятся заметными некоторые их реакции с растворенными в воде веществами.

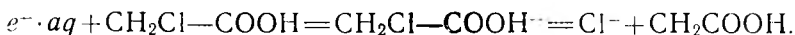
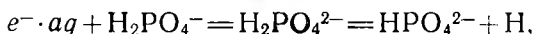
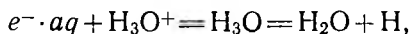
Гидратированный электрон может участвовать в реакциях присоединения



восстановления

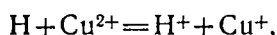


диссоциативного присоединения

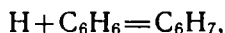


Вообще гидратированный электрон гораздо более мощный восстановитель, чем большинство обычных химических восстановителей; при взаимодействии с органическими веществами он является наиболее сильным нуклеофильным реагентом, причем место его воздействия, как правило, положительный центр молекулы

Атом водорода вступает в реакции простого восстановления



присоединения к ненасыщенным связям



отрыва с образованием молекулы H_2



Он характеризуется ярко выраженными восстановительными свойствами. Его окислительно-восстановительный потенциал равен $-2,1$ В. По отношению к некоторым органическим веществам атомарный водород даже более реакционноспособен, чем гидрати-

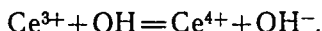
Т а б л и ц а 19.11

Константы скоростей реакций атомарного водорода с растворенными в воде веществами при комнатной температуре

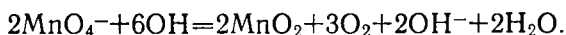
Вещество	k , л/моль·с	Вещество	k , л/моль·с
Fe^{3+}	$9 \cdot 10^7$	Br_2	10^{10}
Ag^+	$1,15 \cdot 10^{10}$	MnO_4^-	$2,36 \cdot 10^{10}$
H	$(1-1,5) \cdot 10^{10}$	CH_3OH	$1,6 \cdot 10^8$
O_2	$(0,53-2,6) \cdot 10^{10}$	CH_2O	10^{10}
OH	$(0,7-4,5) \cdot 10^{10}$	$\text{C}(\text{NO}_2)_4$	$(0,55-2,5) \cdot 10^9$

рованный электрон. Реакции с его участием имеют малые энергии активации, а потому большие скорости, как это видно из табл. 19.11.

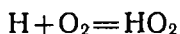
Радикал OH является сильным одноэлектронным окислителем



Иногда он может действовать как восстановитель по отношению к сильным окислителям, например при радиолизе раствора перманганата калия:



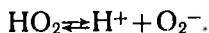
В растворах, содержащих кислород, при радиолизе весьма эффективно образуется радикал HO_2 , например по реакциям:



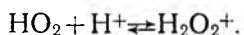
или



Этот радикал является амфолитом. В нейтральной и щелочной средах он отщепляет протон:



Константа равновесия этой реакции $\sim 3 \cdot 10^{-5}$. В сильноокислой среде происходит присоединение протона:



Константа этого равновесия приблизительно равна $1 \cdot 10^{-1}$.

В зависимости от растворенного вещества гидроперекисный радикал может быть как окислителем (восстанавливается до H_2O_2), так и восстановителем (окисляется до H_3O^+ и O_2).

В результате действия ионизирующих излучений на некоторые вещества и смеси веществ могут протекать реакции, ведущие к образованию технически важных продуктов. В настоящее время исследованы такие процессы, как радиационно-химическая полимеризация, изменение свойств полимеров в результате сшивания, низкотемпературный крекинг нефти, синтез гидразина из аммиака, окислов азота из воздуха и ряд других процессов. Особый интерес представляют цепные реакции под действием ионизирующего излучения. К таким реакциям относятся окисление углеводов, их галоидирование, сульфоокисление, сульфохлорирование, полимеризация и др.

Все живые организмы, в том числе человек, подвергаются действию ионизирующих излучений, источники которых находятся в окружающей среде или попадают в организм в виде радиоактивных изотопов. Существенная часть естественных мутаций возникает под влиянием естественных источников радиации (радиоактивность горных пород земли, космические лучи), и очевидно, что увеличение дозы ионизирующего излучения должно привести к увеличению частоты отдельных мутаций, а возможно, и к появлению новых, ранее не наблюдавшихся.

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

§ 1. ПРОБЛЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧЕЛОВЕКА С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

Проблема окружающей среды включает вопросы не только чисто научного плана, но и экономического, политического, правового, социального, эстетического. Термины «охрана окружающей среды», «охрана природы», «защита окружающей среды» стали на сегодня обыденными, но они отражают лишь отдельные стороны реально существующей и сложной проблемы, названной проблемой окружающей среды.

Основная суть проблемы окружающей среды выражается в том, что человечество благодаря своей трудовой деятельности превратилось в столь мощную природопреобразующую силу, что действие этой силы стало проявляться много быстрее, чем ход естественной эволюции биосферы. Другими словами, в век научно-технического прогресса воздействие человека на окружающую среду стало настолько соизмеримым с мощными силами природы, что сама природа уже не в состоянии справиться с нарушениями экологического равновесия, которые приняла угрожающий размах.

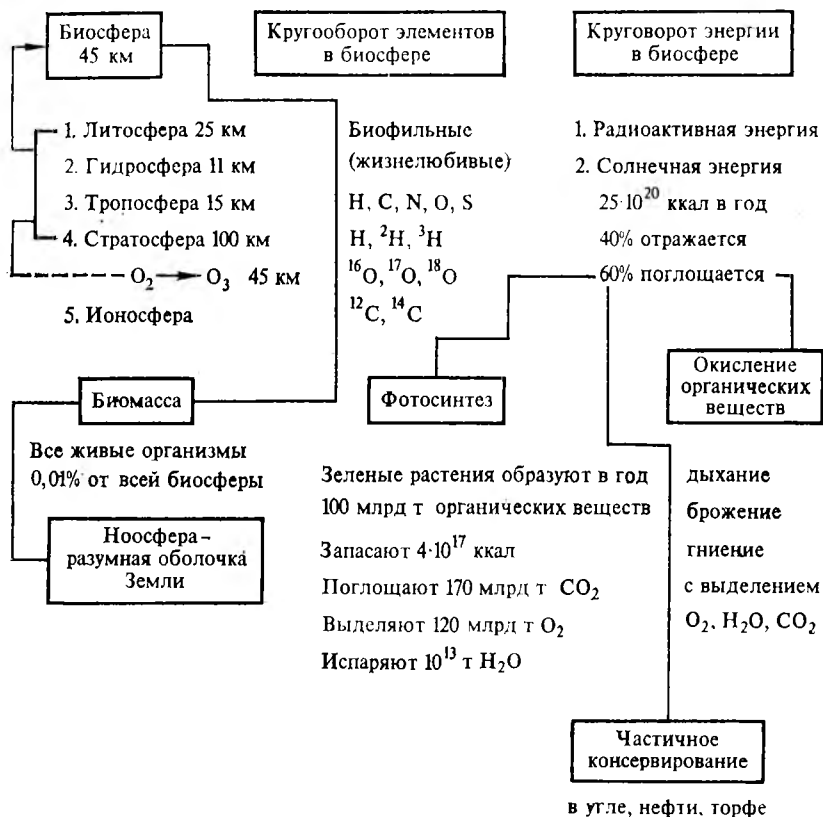
Химические аспекты проблемы окружающей среды составляют самостоятельный и важный раздел современной химии, названный химической экологией. Химическая экология включает вопросы, связанные с химическими процессами, протекающими в системе «человек и биосфера», с химическим загрязнением биосферы и его влиянием на экологические равновесия, с характеристикой основных химических загрязнителей и способов определения степени загрязнения, с химическими методами борьбы с загрязнением окружающей среды, с изысканием новых экологически чистых источников энергии.

§ 2. ЧЕЛОВЕК И БИОСФЕРА (СИСТЕМА ЧИБ)

Схема I характеризует рассматриваемую систему с точки зрения уточнения понятия биосферы, характеристики протекающих в ней круговоротов химических элементов и энергий, а также определения взаимоотношений человека и биосферы. Учение о биосфере теснейшим образом связано с именем В. И. Вернадского, установившего роль живого вещества в преобразовании земной поверхности.

Различают несколько геосфер, отвечающих нашей планете. *Литосфера* — внешняя твердая оболочка земли, состоящая из двух слоев: верхнего — осадочные породы, включающие гранит, и нижнего — базальт. *Гидросфера* — все океаны и моря (мировой океан), составляющие 71% поверхности Земли, а также озера и реки. Глубина океана в среднем 4 км, а в отдельных впадинах до 11 км. *Атмосфера* — слой над поверхностью литосферы и гид-

Человек и биосфера



росферы, достигающий 100 км. Нижний слой атмосферы (15 км) называют тропосферой. Она включает взвешенные в воздухе водяные пары, перемещающиеся при неравномерном нагреве поверхности земли. Над тропосферой простирается стратосфера высотой до 100 км. У ее границ возникают северные сияния. В стратосфере на высоте 45 км расположен озонный слой, отражающий губительные для жизни космические излучения и частично ультрафиолетовые лучи солнца. *Ионосфера* — слой разряженного газа из ионизированных атомов и наконец космос (космическое пространство).

Биосфера — это геологическая оболочка Земли, населенная живыми организмами. Она включает верхнюю часть литосферы, всю гидросферу, тропосферу и нижнюю часть стратосферы. Границы биосферы определяются интенсивной концентрацией ультрафиолетовых лучей, с одной стороны, и высокими температурами земных недр — с другой; крайних пределов биосферы достигают лишь низшие организмы — бактерии.

Особое место в биосфере, заслуживающее специального рассмотрения, занимает озонный защитный слой. В атмосфере содержится всего лишь $4 \cdot 10^{-7}$ об. % озона. Однако он создал на Земле такие условия, благодаря которым на нашей планете зародилась и продолжает развиваться жизнь. Озонный защитный слой возник примерно 1,8 млрд лет назад, когда в земной атмосфере появился кислород.

Совокупность всех живых организмов биосферы называется *биомассой*. Она включает все органическое вещество и заключенную в нем энергию. Человечество составляет лишь небольшую часть биомассы. Однако, овладев различными формами энергии — механической, электрической и атомной, оно стало оказывать влияние на процессы, протекающие в биосфере. Как уже указывалось, человеческая деятельность превратилась в столь мощную силу, что эта сила стала соизмеримой с естественными силами природы.

Анализ результатов деятельности человека, влияния этой деятельности на биосферу в целом привел В. И. Вернадского к выводу о том, что в настоящее время человечество создало новую оболочку Земли, «разумную оболочку», названную им Ноосферой.

Ноосфера — это коллективный разум человека, сконцентрированный как в его потенциальных возможностях, так и в кинетических воздействиях на биосферу. Эти воздействия, однако, носили настолько стихийный, а подчас и хищнический характер, что следствием такого воздействия стало угрожающее загрязнение окружающей среды.

§ 3. КРУГОВОРОТ ВЕЩЕСТВ В БИОСФЕРЕ

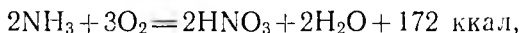
В круговороте веществ в биосфере постоянно участвуют в основном одни и те же элементы: водород, углерод, азот, кислород, сера. Из неживой природы они переходят в состав растений, из растений — в животных и человека. Атомы этих элементов переходят из организма в организм и удерживаются в круге жизни сотни миллионов лет, что подтверждается данными изотопного анализа. Указанные пять элементов называют *биофильными элементами* (жизнелюбивыми), при этом не все их изотопы, а только легкие. Так, из трех изотопов водорода ^1H , ^2H , ^3H биофильным является только ^1H . Из трех природных изотопов кислорода ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O биофилен только ^{16}O , а из изотопов углерода — только ^{12}C .

Рассматривая круговорот азота в биосфере, следует прежде всего отметить, что растения не могут усваивать азот воздуха непосредственно, как углекислый газ и кислород. Большая часть азота поступает в экосистему благодаря азотфиксирующим бактериям, а также за счет выделений живых организмов (аммиак, мочевина, мочеваая кислота).

В целом круговорот азота может быть представлен схемой



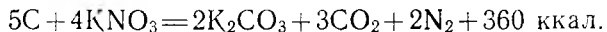
Частые и мощные электрические разряды (грозы) в теплой и очень влажной атмосфере отдаленных геологических эпох обуславливали частичную диссоциацию водяного пара и N_2 на атомы элементов и связывание атмосферного азота в NO , а затем в NO_2 и HNO_3 , которая вместе с дождем попадала на землю и нейтрализовалась солями более слабых кислот (например углекислыми). С развитием органической жизни нитраты послужили материалом для выработки белковых веществ (2). Под влиянием процессов гниения связанный азот переходит в аммиак и соли аммония (3). Конечные продукты гниения частично вновь усваиваются растениями (4), частично подвергаются в почве дальнейшей переработке в нитраты (5). Этот природный процесс, названный нитрификацией, обусловлен влиянием двух типов микроорганизмов: нитрозобактерий и нитробактерий. Первые из них проводят окисление аммиака только до азотистой кислоты



вторые вызывают доокисление азотистой кислоты



Этим основным цикл превращений связанного азота замыкается. В основном цикле имеются источники потерь связанного азота. Одни из них обусловлены жизнедеятельностью «денитрифицирующих» бактерий, вызывающих окисление органических веществ или, вернее, органического углерода кислородом нитратов:



Деятельность этих бактерий ведет, таким образом, к непосредственному переводу нитратов в свободный азот (8), который выходит из круговорота. Другие источники потерь обусловлены тем, что

при гниении (6) и при нитрификации (7) всегда выделяется определенное количество свободного азота.

Однако наряду с источниками потерь связанного азота в природе имеются и источники его пополнения. В этом направлении действуют атмосферные электрические разряды (1), за счет которых в почву ежегодно вносится до 15 кг связанного азота на гектар. В этом же направлении действуют и азотобактерии, способные в присутствии органических веществ переводить свободный азот в аммиак (9): $2N_2 + 6H_2O + 3C + 83 \text{ ккал} = 4NH_3 + 3CO_2$. За счет этого процесса в почве на один гектар за год накапливается до 50 кг связанного азота.

Существенное влияние на естественный круговорот азота оказывает сознательная деятельность человека. Так, утечка связанного азота за счет деятельности человека обусловлена сгоранием топлива и широким применением взрывчатых веществ — процессов, сопровождающихся выделением свободного азота (6, 8). В общем за время своего существования человечество вывело из круговорота громадное количество связанного азота.

Обратное направление деятельности человека — введение в круговорот свободного азота атмосферы — проявляется в искусственном связывании азота бактериями в сельском хозяйстве, а также связывание азота атмосферы за счет «сжигания воздуха» (1) и синтеза аммиака (9).

КРУГОВОРОТ УГЛЕРОДА

Роль углерода в возникновении жизни на Земле поистине огромна. Имеются основания полагать, что при образовании земной коры часть углерода вошла в состав ее глубинных слоев в виде минералов типа карбидов, а другая его часть была удержана атмосферой в виде CO. Последующее понижение температуры сопровождалось взаимодействием CO с водяным паром по реакции $H_2O + CO = H_2 + CO_2 + 10 \text{ ккал}$, так что ко времени появления на Земле жидкой воды углерод атмосферы должен был находиться в виде углекислого газа.

В соответствии с приводимой ниже схемой круговорота углерода углекислый газ атмосферы извлекается растениями (1) и через пищевые связи связанный углерод передается животным:

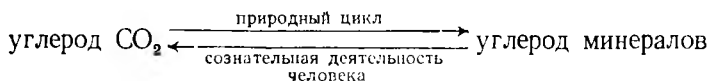


Дыхание животных и растений и тление их остатков постоянно возвращают атмосфере и водам океана громадные массы угле-

рода в виде углекислого газа (3, 4). Вместе с тем наблюдается некоторый вывод углерода из круговорота за счет частичной минерализации остатков растений (5) и животных (6).

Дополнительным, причем более мощным, выводом углерода из круговорота является неорганический процесс выветривания горных пород (7). При их выветривании содержащиеся в них металлы под действием CO_2 атмосферы переходят в углекислые соли, вымываемые затем водой и переносимые реками в океан с последующим частичным осаждением. По ориентировочным подсчетам, ежегодно при выветривании горных пород из атмосферы связывается до 2 млрд тонн углерода. Такой грандиозный расход CO_2 не может быть скомпенсирован различными свободно протекающими природными процессами (извержения вулканов, газовые источники, действие образующейся при грозах HNO_3 на известняки и т. д.), ведущими к обратному переводу углерода из минералов в атмосферу (8). Таким образом, как неорганическая, так и органическая части круговорота углерода являются процессами, направленными на уменьшение содержания CO_2 в атмосфере. В этой связи следует отметить, что сознательная деятельность человека оказывает существенное влияние на общий круговорот углерода и, затрагивая по существу все направления процессов, протекающих при естественном круговороте, в конечном счете компенсирует утечку CO_2 из атмосферы. Так, за счет сжигания только одного каменного угля в атмосфере ежегодно (в середине нашего века) возвращалось в виде CO_2 более 1 млрд тонн углерода. Принимая во внимание потребление и других видов ископаемого горючего (торфа, нефти и др.), а также ряд промышленных процессов, ведущих к выделению CO_2 , можно полагать, что эта цифра в действительности еще более высокая.

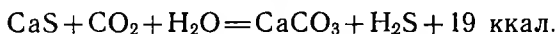
Таким образом, влияние человека на циклы превращений углерода прямо противоположно суммарному результату естественного цикла:



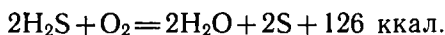
КРУГОВОРОТ СЕРЫ

В далекую геологическую эпоху образования земной коры господствующие тогда условия (высокая температура и недостаток кислорода в атмосфере) благоприятствовали образованию соединений серы только одного определенного типа, а именно продуктов ее непосредственного взаимодействия с металлами. В результате ко времени появления на земной поверхности жидкой воды вся или почти вся сера была связана в виде сульфидов. В соответствии с приводимой ниже схемой круговорота серы действие воды и углекислого газа на расположенные близко к поверхности земли

сульфиды привело к постепенному превращению их в углекислые соли и выделению сероводорода, например, по реакции



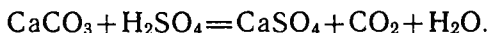
Взаимодействуя с кислородом, а также под влиянием серобактерий сероводород окислялся до свободной серы (1):



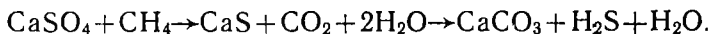
При недостатке кислорода сера накапливалась в виде залежей, а при избытке кислорода воздуха она постепенно переводилась в серную кислоту (2):



Образовавшаяся серная кислота, реагируя с различными солями, содержащимися в почве или воде, переходила в сульфаты:



Наряду с окислительными процессами в цикле участвуют и восстановительные процессы, ведущие к переходу серной кислоты в сероводород. В частности, сульфаты, уносимые водами рек в моря, образовали пласты, которые в результате геологических смещений земной коры попадали в более глубокие слои Земли. Здесь под влиянием повышенных температур они реагировали с увлеченными при осаждении органическими веществами, давая сероводород (3), например, по схеме



Получающийся сероводород выходит на поверхность Земли либо прямо в газообразном состоянии, либо растворившись предварительно в подземных водах.

По такому же механизму, но только под влиянием бактерий восстановительные процессы протекают, когда разложение органических веществ происходит под слоем воды, содержащей растворимые сульфаты. Другой восстановительный путь проходят сульфаты, содержащиеся в почве. Извлекаемые из нее растениями сульфаты претерпевают сложные химические превращения, в результате которых образуются серосодержащие белковые вещества (4), последние частично усваиваются животными, а после от-

мирования животных, а также растительных организмов их белковые вещества разлагаются. При этом сера выделяется в виде сероводорода (5), который таким образом вновь вводится в круговорот.

Хотя в природном круговороте серы наряду с окислительными процессами протекают и восстановительные, последние все же не компенсируют первые. Это еще усугубляется и сознательной деятельностью человека, которая постоянно переводит природные сульфиды в сульфаты (производство серной кислоты, выплавка металлов из сернистых руд и др.).

КРУГОВОРОТ КИСЛОРОДА

Кислород — самый распространенный элемент земной коры. В атмосфере его содержится около 23% по массе, в составе воды — 89, в человеческом организме — 65, в песке — 53%. Если подсчитать количество кислорода в атмосфере, гидросфере и доступной для исследования части литосферы, то на долю кислорода приходится 50% их общей массы. Свободный кислород содержится главным образом в атмосфере (10^{15} т). В результате окислительных процессов (и в первую очередь процессов дыхания и тления) свободный кислород постоянно переходит в связанное состояние, обуславливая тем самым свой круговорот. В современную геологическую эпоху в круговороте кислород связывается главным образом с двумя элементами — углеродом и кремнием.

Химическая сущность дыхания состоит в соединении углерода и водорода органических веществ с кислородом воздуха. При этом, учитывая, что процессы дыхания осуществляются с участием растворенного кислорода, растворенность его в воде (в 100 объемах воды 5 объемов кислорода при 0°C и 3 объема при 20°C) имеет громадное значение для жизни в биосфере. У животных и растений процесс дыхания в химическом отношении одинаков. Однако у растений параллельно с процессом дыхания протекает и процесс питания. Суть последнего заключается в том, что под действием солнечных лучей организм растений синтезирует необходимые им органические вещества из углекислого газа и воды, причем так, что в атмосферу возвращается свободного кислорода значительно больше (в 20 раз) потребляемого при дыхании.

В целом кислород является одной из основных составных частей атмосферы.

Составные части атмосферы можно подразделить на три основные группы: постоянные, переменные и случайные. К первой относятся кислород (21% по объему), азот (78%) и инертные газы (1%). Содержание этих составных частей практически не зависит от того, в каком месте земного шара взята проба воздуха. Ко второй относятся углекислый газ (0,02—0,04%) и водяной пар (4%). Содержание случайных составных частей всецело зависит от местных условий (в районах расположения металлургических заводов воздух часто содержит сернистый газ, в местах, где происходит распад органических остатков, — аммиак и т. д.). Воз-

дух содержит также следы водорода, азота, закиси азота и метана, а также большее или меньшее количество пыли. Общая масса атмосферы может быть оценена в $5 \cdot 10^{15}$ т. Находящийся над землей воздух давит на нее с силой более одного килограмма на каждый квадратный сантиметр поверхности.

Вся жизнь на земной поверхности развивалась в условиях давления атмосферы, в силу чего мы не замечаем его, подобно тому, как глубоководные морские рыбы не замечают колоссальных давлений, существующих на больших глубинах. Зная из опыта, что масса одного литра воздуха при нормальных условиях равна 1,293 г и что грамм-молекула всякого газа занимает объем 22,4 л, можно вычислить в среднем молекулярную массу воздуха, которая оказывается равной $22,4 \cdot 1,293 = 20$.

В прилегающем к поверхности Земли слое, называемом тропосферой и простирающемся на высоту примерно 18 км у экватора и 6 км у полюсов, температура понижается на 6°C с каждым километром высоты. В более высоких слоях воздуха — в стратосфере — имеются отдельные зоны с разными температурами, а в межзвездном пространстве термометр зарегистрировал бы температуру, близкую к -270° . С другой стороны, учитывая, что каждый кубический сантиметр воздуха у поверхности Земли содержит $27 \cdot 10^{-8}$ молекул, а один кубический сантиметр межзвездного пространства содержит всего лишь несколько частиц, и принимая во внимание, что температура газа теоретически определяется средней энергией движения ее частиц:

$$T = \frac{mv^2}{3k},$$

где T — абсолютная температура, m — средняя масса частиц, v — их средняя скорость, k — константа Больцмана, можно ожидать, что по мере удаления от Земли средняя скорость частиц возрастает и для межзвездного газа достигает величин, которые соответствуют температурам порядка $10\,000^\circ$. Именно поэтому межзвездное пространство одновременно и исключительно холодное, и чрезвычайно горячее.

О КРУГОВОРОТЕ ВОДОРОДА

Водород является одним из наиболее распространенных элементов. Общее его количество составляет 1% от общей массы атмосферы, гидросферы и литосферы, или 17 ат.%. Основная масса водорода находится в связанном состоянии — в виде различных соединений. Так, вода содержит его около 11% по массе, глина — около 1,5% и т. д. В виде соединений с углеродом водород входит в состав нефти, различных природных газов и всех живых организмов. Свободный водород содержится в вулканических газах. В природе он образуется также при разложении некоторых органических остатков. Наибольшее количество его выделяется

зелеными растениями. Атмосфера на уровне моря содержит около $5 \cdot 10^{-5}\%$ водорода по объему.

Если иметь в виду не только земную кору, но и Вселенную в целом, то водород является самым распространенным элементом. В межзвездном пространстве его атомы встречаются в несколько сотен раз чаще, чем атомы всех остальных элементов, вместе взятых. Он является основной составной частью атмосферы звезд и, в частности, солнечной атмосферы. Основной состав последней в атомных процентах может быть выражен следующим рядом: Н—81,75%, He—18,17, О—0,08, М—0,02, N—0,01, S—0,009, С—0,008%. Тяжелые планеты солнечной системы — Юпитер и Сатурн — почти целиком состоят из водорода и его соединений

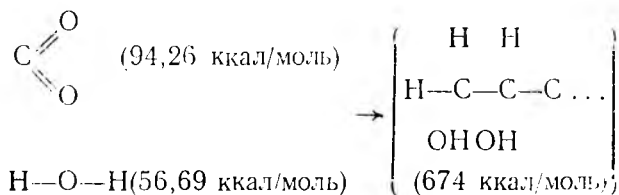
§ 4. КРУГОВОРОТ ЭНЕРГИИ В БИОСФЕРЕ

Энергетический баланс Земли складывается из различных источников, однако главнейшими из них являются солнечная и радиоактивная энергия. В ходе эволюции Земли радиоактивный распад был интенсивным, и 3 млрд лет назад радиоактивного тепла было в 20 раз больше, чем сейчас.

В настоящее время тепло солнечных лучей, падающих на Землю, значительно превосходит внутреннее тепло от радиоактивного распада, так что основным источником тепла сейчас можно считать энергию Солнца. Солнце дает нам в год $2,5 \cdot 10^{20}$ ккал тепла. Как указывается в приведенной общей схеме I, 40% солнечной энергии отражается Землей в мировое пространство, а 60% поглощается атмосферой и почвой. Часть этой энергии расходуется на фотосинтез, часть — на окисление органических веществ, а часть консервируется в угле, нефти, торфе.

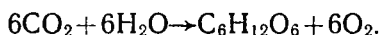
Солнечная энергия возбуждает на Земле грандиозные по своим масштабам климатические, геологические и биологические процессы. Под влиянием биосферы солнечная энергия преобразуется в различные формы энергии, обуславливающие огромные по размерам превращения, миграции, круговорот веществ. Несмотря на свою грандиозность, биосфера является открытой системой, так как в нее извне постоянно вливается поток энергии Солнца.

Фотосинтез. Процесс фотосинтеза включает сложный комплекс различных по природе реакций. В фотосинтезе происходит перестройка связей в молекуле CO_2 и H_2O так, что вместо прежних связей углерод—кислород и водород—кислород возникает новый тип химических связей: углерод—водород и углерод—углерод:



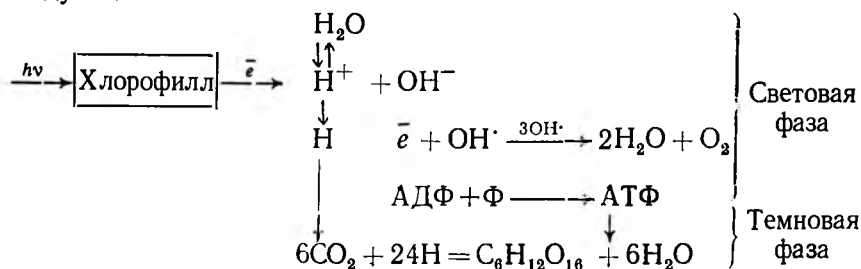
В результате этих превращений возникает молекула углерода, являющаяся своеобразным концентратом солнечной энергии. Таким образом, в химическом отношении сущность фотосинтеза заключается в перестройке химических связей. С этой точки зрения фотосинтезом можно называть процесс синтеза органических соединений, идущий за счет световой энергии.

Суммарное уравнение фотосинтеза показывает, что в ходе его протекания кроме углеводов образуется также и кислород:

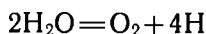


Однако суммарное уравнение фотосинтеза не дает представления о его механизме. Это сложный многоступенчатый процесс, в котором с биохимической точки зрения центральная роль принадлежит хлорофиллу — органическому веществу зеленого цвета.

Механизм процессов фотосинтеза может быть представлен следующей схемой:



Как видно из схемы, в световой фазе фотосинтеза избыточная энергия «возбужденных» электронов порождает два процесса: фотолиз с образованием молекулярного кислорода и атомарного водорода



и синтез АТФ (аденозинтрифосфорной кислоты) из АДФ (аденозиндифосфорной кислоты) и Φ (фосфорной кислоты). В темновой фазе идет синтез углеводов, для осуществления которого расходуется энергия АТФ¹ и атомов водорода, возникающих в световую фазу в результате преобразования световой энергии Солнца.

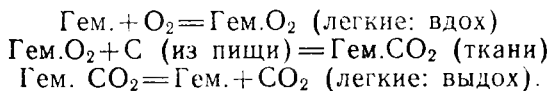
Общая продуктивность фотосинтеза громадна: ежегодно растительность Земли связывает 170 млрд тонн углерода. Помимо того растения вовлекают в синтез миллиарды тонн азота, фосфора, серы и других элементов. В результате ежегодно синтезируется около 400 млрд тонн органических веществ. Тем не менее при всей своей грандиозности природный фотосинтез — медленный и малоэффективный процесс, поскольку зеленый лист использует для фотосинтеза всего 1% падающей на него солнечной энергии.

¹ АТФ — это универсальное энергетическое вещество. Освобождающаяся при расщеплении АТФ энергия (10 ккал/моль) обеспечивает любые виды клеточных функций — движение, биосинтез, перенос вещества через мембраны и т. д.

Окисление органических веществ. В результате поглощения CO_2 и дальнейших его преобразований в ходе фотосинтеза образуется молекула углевода, которая служит углеродным скелетом для построения всех органических соединений в клетке. Органические вещества, возникшие в процессе фотосинтеза, характеризуются высоким запасом внутренней энергии. Но энергия, аккумулированная в конечных продуктах фотосинтеза — углеводах, жирах, белках, — недоступна для непосредственного использования ее в химических реакциях. Перевод этой потенциальной энергии в активную форму осуществляется в процессе дыхания. Дыхание включает механизмы активации атомов водорода органического субстрата, освобождения и мобилизации энергии в виде АТФ и генерации различных углеродных скелетов. В процессе дыхания углевод, жиры и белки в реакциях биологического окисления и постепенной перестройки органического скелета отдают свои атомы водорода с образованием восстановленных форм. Последние при окислении в дыхательной цепи освобождают энергию, которая аккумулируется в активной форме в сопряженных реакциях синтеза АТФ. Таким образом, фотосинтез и дыхание — это различные, но тесно связанные стороны общего энергообмена.

Растительные клетки, как и все другие, постоянно дышат, т. е. поглощают кислород и выделяют углекислоту. Днем наряду с дыханием растительные клетки преобразуют световую энергию в химическую — они синтезируют органические вещества. При этом в качестве побочного продукта реакции выделяется кислород. Количество кислорода, выделяемого растительной клеткой в процессе фотосинтеза, в 20—30 раз больше, чем поглощаемого в одновременно идущем процессе дыхания. Днем, когда растения дышат и фотосинтезируют, они обогащают воздух кислородом, а ночью, когда фотосинтез прекращается, они только дышат, т. е. поглощают кислород и выделяют углекислоту.

Основная химическая реакция при дыхании выражается уравнением $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 94$ ккал. Необходимый для дыхания кислород поступает в организм человека через легкие, тонкие и влажные стенки которых обладают большой поверхностью (порядка 90 м^2) и пронизаны кровеносными сосудами. Попадая в кровеносные сосуды кислород образует с гемоглобином, заключенным в красных кровяных шариках, непрочное химическое соединение, и в таком виде красной артериальной кровью разносится по тканям тела. В них кислород отщепляется от гемоглобина и окисляет органические вещества пищи. При этом получающийся углекислый газ частично образует непрочное соединение с гемоглобином, а частично просто растворяется, после чего током темной венозной крови вновь поступает в легкие и выводится из организма. Схематически процесс дыхания можно представить следующими реакциями:

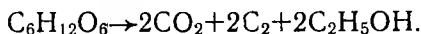


Обычно вдыхаемый воздух содержит 21% (по объему) и 0,03% CO_2 , а выдыхаемый — 16% O_2 и 4% CO_2 ; за сутки человек выдыхает $0,5 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$.

Угарный газ (СО) реагирует с гемоглобином аналогично кислороду, причем образующееся соединение Гем.СО значительно более прочно. Поэтому даже при небольших концентрациях СО в воздухе значительная часть гемоглобина оказывается связанной с ним и перестает участвовать в переносе кислорода.

При содержании в воздухе 0,1% СО (по объему), т. е. при соотношении СО и O_2 1 : 200, гемоглобином связываются равные количества обоих газов. В силу этого при вдыхании отравленного окисью углерода воздуха смерть от удушья может наступить, несмотря на наличие избытка кислорода.

Брожение как процесс распада сахаристых веществ в присутствии особого рода микроорганизмов настолько часто протекает в природе, что спирт, хотя и в ничтожных количествах, является постоянной составной частью почвенных вод, а пары его всегда в небольших количествах содержатся в воздухе. Простейшая схема брожения может быть представлена уравнением



Хотя механизм процессов брожения сложен, все же можно утверждать, что чрезвычайно важную роль в процессе брожения играют производные фосфорной кислоты (АТФ), а также ряд ферментов.

Гниение — сложный биохимический процесс, в результате которого экскременты, трупы, остатки растений возвращают почве взятый из нее связанный азот. Под влиянием особых бактерий в конечном счете этот связанный азот переходит в аммиак и соли аммония. Кроме того, при гниении часть связанного азота переходит в свободный азот и теряется.

Как следует из схемы I, часть солнечной энергии поглощаемой нашей планетой, консервируется в виде торфа, нефти, угля. Мощные сдвиги земной коры погребали под слоями горных пород громадные растительные массивы. При разложении отмерших растительных организмов без доступа воздуха из них выделяются летучие продукты распада, а остаток постепенно обогащается углеродом. Это соответствующим образом сказывается на химическом составе и теплотворной способности продукта разложения, который в зависимости от его особенностей называют торфом, бурым углем, каменным углем или антрацитом.

Подобно растительной животная жизнь минувших эпох также оставила нам ценное наследство — нефть. Современные океаны и моря содержат громадные скопления простейших организмов в верхних слоях воды до глубины примерно 200 м — планктон и в придонной области не очень глубоких мест — бентос. Общая масса планктона и бентоса оценивается громадной цифрой: $\approx 10^{11}$ т. Будучи основой питания всех более сложных морских организмов, планктон и бентос сейчас вряд ли накапливаются. Однако в далекие геологические эпохи, когда условия для их

развития были более благоприятны, а потребителей намного меньше, чем сейчас, остатки планктона и бентоса, а также, возможно, и остатки более высокоорганизованных животных, массами гибнувших в силу тех или иных причин, могли служить основным строительным материалом для возникновения нефти. Сырая нефть представляет собой нерастворимую в воде маслянистую жидкость черного или коричневого цвета. В ее состав входят 83—87% углерода, 10—14% водорода и небольшие количества азота, кислорода и серы. Ее теплотворная способность выше, чем у антрацита, и оценивается величиной 11 000 ккал/кг.

§ 5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Зараженность окружающей среды, зараженность всех остальных частей биосферы — реальный и угрожающий факт. Технологические причины глобальных загрязнений сводятся к следующему.

1. Практическая невозможность полной изоляции производственного процесса от биосферы.

2. Принципиальная невозможность создания безаварийного производства.

3. Требования к особой чистоте сырья, предъявляемые промышленностью и предопределяющие дополнительные технологические мероприятия.

4. Неполнота протекания химических реакций, сопровождаемая побочными процессами и образованием продуктов, требующих удаления.

5. Увеличение энергоемкости производств.

6. Синергетический эффект, заключающийся в том, что суммарное воздействие вредных веществ, попадающих в атмосферу, во много раз опаснее их раздельного воздействия.

Рассматривая вопросы загрязнения окружающей среды, нельзя пройти мимо так называемого аэрозольного загрязнения, поскольку чрезмерное накопление аэрозолей в атмосфере становится угрожающим. Аэрозоли — это дисперсные системы, в которых дисперсионная среда является газообразной, а дисперсная фаза находится в твердом или жидком состоянии. В первом случае (Г—Ж) имеем дело с туманом, во втором (Г—Т) — с пылью и дымом. Размеры частиц аэрозолей обычно ограничивают интервалом 10^{-7} — 10^{-3} см. Дым и туман образуют смог.

Аэрозольные экраны существенным образом влияют на погоду. Кроме того, они оказывают сильное влияние на фотосинтез, препятствуя поглощению солнечного света. Взвешенные частицы дыма, аэрозоли поглощают солнечный свет на 10—15%. Имеются опасения, что чрезмерное накопление аэрозолей может вызвать искусственный ледниковый период. Нельзя не упомянуть и о радиоактивных аэрозолях, представляющих чрезвычайную опасность с точки зрения заражения атмосферы.

Из основных составляющих атмосферного воздуха большое значение для жизни в биосфере имеют кислород и углекислый газ. В настоящее время в атмосфере содержатся 21%, или 10^{21} г, кислорода, и 0,03%, или $2 \cdot 10^{19}$ г, углекислого газа.

Изменения концентрации углекислого газа и кислорода в атмосфере оказывают существенное влияние на жизнь в биосфере. Особое значение для фотосинтеза и климата имеет колебание концентрации CO_2 . Лабораторными и полевыми опытами было установлено, что современное содержание CO_2 в атмосфере по крайней мере в 10 раз меньше той концентрации, при которой достигается наивысшая продуктивность фотосинтеза. Имеются данные, свидетельствующие о том, что в далеком прошлом концентрация CO_2 в атмосфере достигала 0,4% и определялась в основном интенсивной вулканической деятельностью. Именно в этот период и климат был очень теплым. Большую роль в эволюции атмосферы сыграло и ослабление вулканической деятельности, что привело к уменьшению массы углекислого газа и соответственно к появлению полярных оледенений.

Современная деятельность человека, особенно в век научно-технического прогресса, резко изменила характер эволюции атмосферы. В середине XX в. были начаты систематические наблюдения за атмосферной углекислотой. Эти наблюдения привели к заключению, что в результате сжигания больших количеств угля, нефти и других видов топлива количество углекислого газа в атмосфере увеличивается.

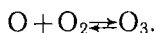
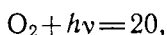
Увеличение массы углекислоты повысило среднюю годовую температуру у поверхности Земли на 0,3—0,4° С. На протяжении длительного времени (30—40 лет нашего столетия) влияние роста концентрации CO_2 на температуру воздуха компенсировалось уменьшением прозрачности атмосферы за счет возрастания массы атмосферного аэрозоля (особенно обусловленного хозяйственной деятельностью человека).

Однако в настоящее время уменьшение прозрачности атмосферы прекращается, так что рост концентрации CO_2 должен способствовать изменению климата в сторону потепления. В связи с этим высказывается мнение о возможности сначала частичного, а затем в не очень отдаленном будущем и полного таяния морских полярных льдов.

Наличие углекислого газа в атмосфере предопределяет явление, известное под названием «парниковый эффект». Около половины солнечного облучения, главным образом в видимой и близкой инфракрасной областях спектра, легко проходит через атмосферу и попадает на поверхность Земли. Кроме того, земная поверхность нагревается за счет внутренних тепловых источников.

Тепловое излучение Земли (инфракрасное) поглощается атмосферой, в результате чего создается благоприятный для жизни тепловой режим. Такое явление принято называть парниковым эффектом. Если бы не было такого поглощения, то тепло Земли рассеивалось бы в мировое пространство, а само охлаждение

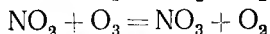
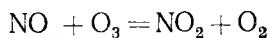
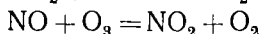
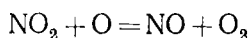
Земли привело бы в конечном счете к угасанию жизни. Именно поэтому значение парникового эффекта велико. Парниковое действие вызывается не за счет поглощения теплового излучения главными составными частями атмосферы (азотом и кислородом), а за счет таких ничтожных примесей, как водяной пар, углекислый газ и озон. Причем, судя по спектрам поглощения этих примесей, вода обнаруживает не столь большую поглощающую способность, как углекислый газ и озон. Парниковое действие главным образом падает на долю озона, парниковый эффект которого в два раза выше эффекта углекислого газа. В этой связи заслуживают специального рассмотрения вопросы, относящиеся к роли озона в биосфере. Озон появился в атмосфере вместе с кислородом примерно 1,8 млрд лет назад за счет фотохимических реакций. Механизмы его образования еще не до конца ясны, однако можно полагать, что этот механизм должен включать две стадии:



Если собрать весь атмосферный озон в один слой, то при нормальных условиях, т. е. при давлении 1 атм и температуре 273° С, он будет иметь толщину всего лишь 0,3 см, а средняя его концентрация будет примерно $4 \cdot 10^{-7}$ об.%. Несмотря на такую малую концентрацию, значение озона для жизни в биосфере огромно. Оно предопределяется не только тем, что озон поглощает инфракрасное излучение Земли, создавая парниковый эффект, но и его способностью поглощать жесткое ультрафиолетовое излучение Солнца (в диапазоне длин волн 2200—2900 Å).

Если учесть, что солнечные лучи короче 2900 Å губительны для всего живого, то можно прямо сказать, что «озонный защитный слой» определяет верхний предел жизни в биосфере, а потому факторы, отрицательно влияющие на озонный слой, будут отрицательно влиять и на биосферу в целом.

В век научно-технического прогресса антропогенные загрязнения атмосферы затрагивают «озонный слой». Особенно опасным в этом отношении является загрязнение атмосферы оксидами азота. Приводимые ниже схемы различных вариантов цепных механизмов убедительно показывают отрицательное влияние оксидов азота на озонный слой:



Образование оксидов азота происходит при ядерных взрывах за счет быстрого нагревания воздуха примерно до 6000° С, а затем быстрого его охлаждения. Считается, что при ядерном взрыве мощностью в 1 Мт образуется от 1000 до 12 000 т оксидов азота. Другим источником оксидов азота в атмосфере могут быть вы-

хлопные газы современных самолетов, содержащие до 10 г оксидов азота на 1 кг израсходованного топлива. Данные по количеству самолетов и по числу часов, которые они налетали, показывают, что в 1975 г. было выброшено в атмосферу около 290 000 т оксидов азота. По прогнозам к 1990 г. таким образом в атмосферу будет выбрасываться до 1 млн т оксидов азота в год. Оксиды азота выделяются и при разложении азотных удобрений бактериями. При росте производства удобрений на 6% в год к 2025 г. уменьшение содержания озона может достигнуть 1—10%.

Наконец, оксиды азота образуются и при обычном сжигании топлива. Расчеты показывают, что при современном объеме сжигания может образовываться 2,8 млн т оксида азота (II) в год.

В целом явное влияние антропогенных загрязнителей на озоновый слой еще не достигло угрожающих размеров. Тем не менее серьезные опасения на этот счет остаются в силе.

§ 6. МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Под термином «мониторинг окружающей среды» понимается комплекс мероприятий, предусматривающих наблюдение за нарушением экологических равновесий. Служба слежения за нарушением экологических равновесий имеет в своем распоряжении все, что входит в арсенал современной аналитической химии. Различают четыре основных типа мониторинга: глобальный, национальный, региональный, локальный. В конечном счете нарушения экологических равновесий определяются антропогенными факторами и, в частности, загрязнением окружающей среды. В химическом отношении загрязнители можно разделить на две категории: загрязнители органического и неорганического характера.

СХЕМА II

Десять основных загрязнителей окружающей среды и их источники

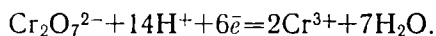
1.	CO ₂	энергетика, промышленность, отопление
2.	CO	металлургия, нефтеперерабатывающая промышленность, транспорт
3.	SO ₂	энергетические и промышленные предприятия, выхлопные газы
4.	NO, NO ₂	двигатели внутреннего сгорания, реактивные двигатели, домы, химическая промышленность
5.	фосфаты	химические моющие средства, удобрения

6.	Hg	лакокрасочная промышленность, обогащение руд, целлюлозно-бумажная промышленность
7.	Pb	химическая промышленность, горнодобывающая промышленность, двигатели внутреннего сгорания, пестициды
8.	нефть	нефтеперерабатывающая промышленность, перевозка по морю, сбросы
9.	ДДТ и пестициды	сельское хозяйство
10.	РАДИАЦИЯ	производство ядерного топлива, атомная энергетика

В схеме II приведены десять наиболее распространенных на сегодня загрязнителей и отвечающие этим загрязнителям источники поступления. Ими, однако, не исчерпывается перечень всех загрязнителей, опасных в экологическом отношении. Многокомпонентность сточных вод и газовых выбросов в атмосферу предопределяет большие сложности в количественном и качественном определении компонентов. Основными методами определения общей зараженности сточных вод, принятыми на сегодня, являются методы химического потребления кислорода (ХПК) и биохимического потребления кислорода (БПК).

Химическое потребление кислорода — это величина, характеризующая общее содержание в воде восстановителей (органических и неорганических), реагирующих с сильными окислителями. Ее обычно выражают в единицах количества кислорода, расходуемого на окисление.

Наиболее эффективным окислителем, удобным для применения, является бихромат калия в 18 н. серной кислоте:



Окисление органических веществ бихроматом в рассматриваемых условиях ускоряется и охватывает практически все органические вещества, если в качестве катализатора вводить в реакционную смесь сульфат серебра. Большинство органических веществ окисляется при этом на 95—100%. Исключение составляют лишь некоторые вещества, такие как пиридин, бензол, толуол и ряд других соединений ароматического ряда, которые совершенно не окисляются и требуют для своего определения других методов. Поскольку содержание в воде неорганических веществ (каждого в отдельности) можно определить с достаточной степенью точности, то, вычитая из общего значения ХПК расход окислителя, соответствующий содержанию в воде неорганических восстановителей, можно по разности найти и содержание органических компонентов.

Биохимическое потребление кислорода — это количество кислорода, требуемого для окисления находящихся в воде органических веществ в аэробных условиях в результате происходящих в воде биологических процессов. Окислительный процесс в этих условиях осуществляется за счет микроорганизмов, использующих органические компоненты в качестве пищи.

Определение компонентов в газовых выбросах более сложно и основывается преимущественно на хроматографических методах анализа. При сбросе сточных вод в водоемы и выбросе газов в атмосферу обязательно строгое соблюдение норм устанавливаемых предельно допустимых концентраций загрязнителей (ПДК). Предельно допустимые концентрации сведены в специальные каталоги и характеризуются различными значениями в зависимости от типа загрязнителя. В свою очередь, соблюдение норм ПДК предопределяет комплекс мероприятий по очистке сточных вод и газовых выбросов.

§ 7. МЕТОДЫ БОРЬБЫ С ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Наиболее эффективным способом предотвращения загрязнения окружающей среды является создание безотходных производств и замкнутых циклов. Выявлены четыре основных направления развития безотходной технологии.

1. Создание различных видов бессточных технологических систем на базе существующих перспективных методов очистки.

2. Разработка и внедрение систем переработки отходов с целью создания вторичных материальных ресурсов.

3. Создание принципиально новых процессов получения традиционных видов продукции без экологических загрязнителей.

4. Разработка и создание территориально-производственных комплексов с замкнутой структурой материальных потоков сырья и отходов.

Безотходная технология и замкнутые циклы — перспективный метод предотвращения заражения окружающей среды. Однако внедрение его возможно главным образом на базе новых строящихся предприятий. Что касается уже действующих предприятий, работающих с нормальным выходом продукции, внедрение безотходной технологии и замкнутых циклов не всегда возможно. В этих случаях создание при таких предприятиях очистных сооружений крайне необходимо. Для очистки сточных вод применяют два метода — биологический и химический.

Проблема уменьшения количества и степени загрязнения сточных вод имеет на сегодня первостепенное значение. Потребление воды для производственных и бытовых нужд значительно увеличилось. Так, на многих предприятиях химической промышленности потребляется 150—160 тыс. м³/сут чистой воды, на предприятиях нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности ис-

пользование воды в обороте достигает 90—95%, а тепловые электростанции только на охлаждение различных аппаратов потребляют 30 м³/сут на 1 млн кВт установленной мощности.

СХЕМА III

Основные методы борьбы с загрязнением окружающей среды

1. Безотходные производства и замкнутые циклы.
2. Очистка сточных вод.
Биологическая.
Физико-химическая:
сжигание электроокисление
озонирование электростратация
фльтрация электроосмос
обратный осмос электродиализ
вымораживание адсорбция
катализ
радиолиз
3. Очистка газовых выбросов.
Механическая.
Химическая.
4. Изыскание принципиально новых источников энергии.

Физико-химические методы, как это видно из схемы III, включают в принципе все, что имеется на сегодня в арсенале физической химии. Оставляя в стороне специальное рассмотрение всех возможных вариантов физико-химических методов, остановимся для примера лишь на одном — на каталитическом методе очистки сточных вод с использованием пероксида водорода в качестве окислителя². Этот метод моделирует принцип существующего в природе естественного метода самоочищения водоемов.

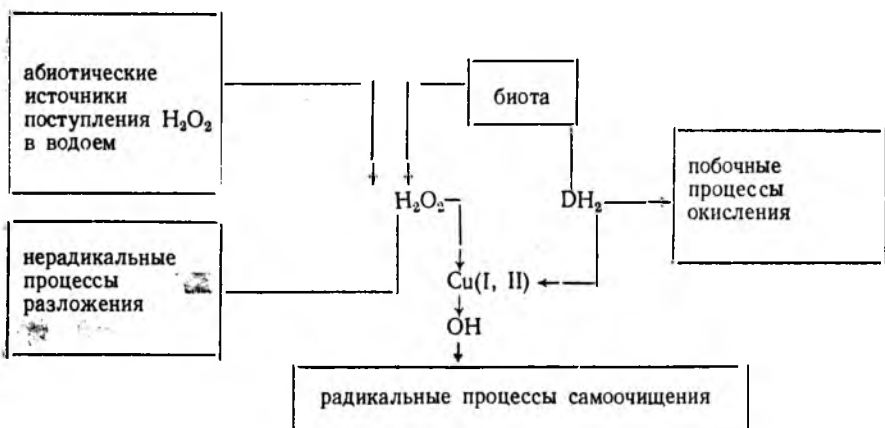
Исследования в этом направлении свидетельствуют о том, что в процессах самоочищения большую роль играют окислительно-восстановительные превращения, главным образом с участием пероксида водорода естественного происхождения и неизбежно присутствующих в водоемах ионов металлов переменной валентности.

Стационарное содержание пероксида водорода в природных водах определяется многими факторами и обычно колеблется в пределах 10^{-6} — 10^{-5} моль/л. В круговороте кислорода H_2O_2 занимает промежуточное положение между молекулярным кислородом и водой. К образованию H_2O_2 приводят каталитические процессы окисления с участием O_2 и фотохимические процессы, протекающие в гомогенной среде с участием растворенных органических и неорганических веществ, тогда как распад пероксида водорода осуществляется под влиянием солнечных лучей, а также под ка-

² Приводимое ниже подробное изложение данного метода показательно с точки зрения того, как используются научные подходы при решении технологически важных задач.

талитическим влиянием микроколичеств ионов металлов переменной валентности. Зачастую концентрация H_2O_2 уменьшается во времени со скоростью, практически не зависящей от ее исходной концентрации. Это позволило предположить, что скорость исчезновения пероксида водорода определяется скоростью образования веществ восстановительной природы биогенного происхождения, окисляющихся H_2O_2 гораздо более эффективно, чем растворенным в воде кислородом.

Как показывает опыт, удаление из воды микроводорослей приводит к резкому снижению скорости разложения пероксида водорода, тогда как введение в природную воду концентрата водорослей из того же водоема приводит к значительному возрастанию скорости. Введение в такую химико-биологическую систему (H_2O_2 — микроводоросли — примеси ионов переходных металлов) загрязняющих веществ сопровождается их быстрым окислением за счет OH радикалов, возникающих при распаде пероксида водорода. Результаты этих исследований позволили предложить редокс-модель природной воды, согласно которой микроводорослевая биота участвует как в образовании пероксида водорода под действием солнечного света, так и в ее разрушении за счет выделения во внешнюю среду веществ с ярко выраженными восстановительными свойствами. В целом механизм самоочищения может быть представлен следующей схемой:



Характеристиками, определяющими эффективность радикальных процессов самоочищения, служат скорость накопления в среде восстановителей и доля свободных радикалов в процессе разложения H_2O_2 . Анализ редокс-модели воды приводит к выводу о том, что присутствие H_2O_2 в пробах воды из водоема возможно лишь в том случае, если стационарная концентрация пероксида водорода выше, чем стационарная концентрация RH (восстановителей), т. е. если вода находится в окислительном состоянии. Если же скорость накопления в воде веществ восстановительной при-

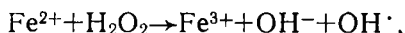
роды выше, чем пероксида водорода, то в пробах воды будет регистрироваться восстановитель, т. е. вода будет находиться в восстановительном состоянии. Натурные исследования подтвердили этот вывод, и на примере нерестовых рыб показали, что присутствие в природной воде пероксида водорода столь же необходимо для гидробионтов (особенно на ранних стадиях их развития), как и присутствие кислорода.

Рассмотренный механизм естественного самоочищения водоемов наглядно обосновывает целесообразность использования пероксида водорода в очистке сточных вод и может быть положен в основу разработки искусственных методов очистки сточных вод. При этом наиболее оправданными являются каталитические варианты (гомогенно-каталитический и гетерогенно-каталитический), в которых спонтанный распад H_2O_2 генерирует активные окисляющие частицы типа радикалов OH .

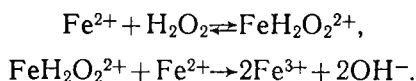
Касаясь гомогенно-каталитического варианта, необходимо остановиться на комплексообразовании в катализе. Обычно для технологических процессов характерно использование больших количеств субстрата, а главной задачей является увеличение селективности каталитического процесса и снижение выхода побочных продуктов, приводящих к загрязнению окружающей среды. При этом постепенный переход к технологиям, в которых в качестве окислителей используют лишь O_2 , H_2O_2 и O_3 , кажется перспективным и экономически и экологически, поскольку продуктом их восстановления является вода, а не водные растворы солей различных металлов (натрия в случае таких окислителей, как гипохлорит, хрома — в случае хроматов и т. д.).

Решение этой задачи применительно к различного типа производствам в значительной мере зависит от разработки способов активации O_2 и H_2O_2 . В промежуточном комплексе ионов металлов переменной валентности в восстановленной (M^+) или окисленной (M^{2+}) форме с молекулами O_2 или H_2O_2 имеет место полный или частичный перенос электрона от M^+ к O_2 или H_2O_2 . При полном переносе одного электрона происходит образование свободных радикалов O^{2-} или OH с последующими реакциями этих радикалов с субстратными компонентами. При частичном переносе заряда становятся возможными молекулярные механизмы окисления-восстановления, осуществляющиеся без выхода активных промежуточных частиц из координационной сферы ионов металла. В последнем побочные процессы взаимодействия радикалов с субстратными частицами не развертываются, а селективность процесса возрастает, что существенно для целенаправленного технологического синтеза. В первом же случае реакции радикалов с субстратными компонентами интенсифицируют окислительные процессы по многим направлениям, что представляет интерес с точки зрения разработки методов очистки сточных вод, коль скоро для способов очистки существенна не столько избирательность, сколько эффективность окисления загрязняющих веществ.

Сказанное хорошо иллюстрируется на примере реакции взаимодействия Fe^{2+} с H_2O_2 . Так, при $(\text{Fe}^{2+}) \leq 10^{-2}$ моль/л взаимодействие происходит в соответствии с уравнением



а сама пара Fe^{2+} и H_2O_2 выступает как реактив, генерирующий радикалы OH и известный под названием реактива Фентона. В то же время при $(\text{Fe}^{2+}) \geq 10^{-2}$ моль/л процесс протекает по уравнениям, исключающим возникновение радикалов OH :



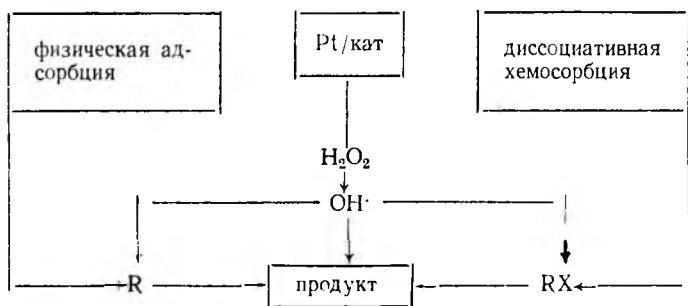
Возможность превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} без образования OH в случае повышения концентрации ионов железа открывает перспективы замены загрязняющих среду окислителей экологически чистым пероксидом водорода. Так, при производстве витамина С с использованием гипохлорита в качестве окислителя на тонну аскорбиновой кислоты образуется более 10 тонн хлористого натрия, попадание которого в окружающую среду приводит к минерализации природных вод и засолению почвы. Замена HClO на H_2O_2 — реальный путь экономии сырьевых ресурсов и снижения загрязнения окружающей среды.

Наряду с гомогенно-каталитическими методами гетерогенно-каталитические методы очистки сточных вод с использованием H_2O_2 как окислителя скрывают в себе широкие возможности. Особого внимания заслуживает гетерогенно-каталитический вариант, в котором в качестве катализатора используются платиновые металлы. Гетерогенно-каталитический распад H_2O_2 на платине, палладии и родии в растворах, содержащих органическое вещество, часто сопровождается интенсивным окислением органических веществ с выделением диоксида углерода как конечного продукта окисления. При этом соотношение между промежуточными и конечным продуктом окисления зависит от ряда факторов, в частности от соотношения концентрации пероксида водорода и органического компонента, природы активной фазы, характер подложки, рН раствора, температуры и др. В этой связи заслуживает внимания гетерогенно-каталитическая система: катализатор (кат) — H_2O_2 — органический компонент (R).

Такая система в принципе имитирует рассмотренный выше механизм самоочищения водоемов, поскольку окислительными агентами в них являются радикалы OH , генерируемые каталитическим распадом пероксида водорода. Вместе с тем для нее характерны и свои специфические особенности, связанные с адсорбционно-каталитической активностью применяющихся катализаторов как по отношению к пероксиду водорода, так и по отношению к окисляемому органическому веществу.

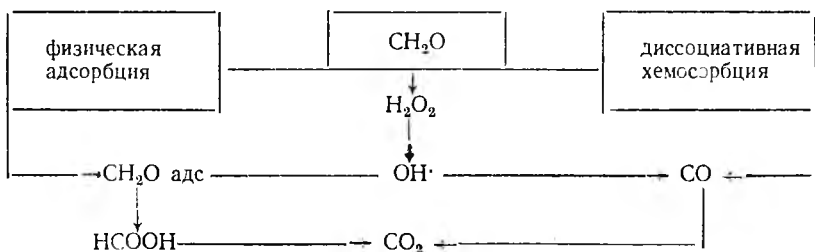
Наиболее активными катализаторами гетерогенно-каталитического разложения H_2O_2 являются платиновые металлы, причем активность самой платины намного выше активности остальных металлов платиновой группы. С другой стороны, платиновые металлы обладают ярко выраженной способностью к деструкции части адсорбированного на них органического вещества. Такая диссоциативная хемосорбция предопределяет накопление на поверхности катализатора наряду с физически адсорбированными молекулами исходного органического компонента и хемосорбированных частиц, представляющих собой «осколки» исходных молекул.

В целом механизм окисления органического компонента в рассматриваемых системах может быть представлен схемой:



Показательным примером такой системы является гетерогенно-каталитическая система $\text{Pt}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{CH}_2\text{O}$, лежащая в основе одного из методов очистки сточных вод от формальдегида — распространенного загрязнителя сточных вод, особенно опасного для микроорганизмов биологических очистных сооружений. Метод позволяет проводить эффективную очистку формальдегидсодержащих сточных вод с высоким процентом конверсии и с достаточно большой селективностью по CO_2 , что подтверждается данными, приведенными в табл. 20.1.

Механизм, предопределяющий появление HCOOH как промежуточного продукта окисления формальдегида и CO_2 как конечного продукта окисления, может быть представлен схемой:



Из схемы видно, что образование HCOOH происходит за счет окисления физически адсорбированных молекул формальдегида,

Состав продуктов окисления CH_2O на платиновых и смешанных платино-палладиевых катализаторах

Электрод-катализатор	$K_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 10^{+2}$	Конверсия, %	Селективность по CO_2 , %	Селективность по HCOOH , %
	N_k $\text{атм}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$			
Pt/Pt	2	78	76	24
$\frac{\text{Pt}}{\text{C}}$ сильноплатинированная	16	86	88	12
$\theta_{\text{Me}}=0,219$	128	60	75	25
$\frac{\text{Pt}}{\text{C}}$ $\theta_{\text{Me}}^{\text{H}}=0,016$				
$\theta_{\text{Me}}=0,215$	258	63	73	27
$\frac{\text{Pt}+\text{Pd}}{\text{C}}$ $\theta_{\text{Me}}^{\text{H}}=0,020$				

тогда как появление CO_2 обусловлено главным образом окислением хемосорбированных CO частиц, возникающих в процессе диссоциативной хемосорбции формальдегида.

Применение платины в качестве катализатора с учетом ее высокой стоимости предопределяет необходимость использования таких типов катализаторов, на приготовление которых требовалось бы минимальное количество драгоценного металла, при сохранении высокой активности и длительной работоспособности в окислительном процессе. К таким типам катализаторов относятся низкопроцентные катализаторы, приготовленные электрохимическим осаждением на графитовую подложку малых количеств драгоценного металла, далеко недостаточных для монослойного покрытия ($\theta_{\text{Me}} \leq 0,3$). Как следует из табл. 20.1, активность и селективность таких катализаторов в реакции окисления формальдегида продуктами гетерогенно-каталитического распада H_2O_2 мало отличается от активности и селективности платинированной платины и сильноплатинированного графита.

Для очистки газовых выбросов в атмосферу существуют два основных метода — механический и химический. Механический применяется для удаления из газовых потоков взвешенных веществ при помощи циклонов, электрофильтров, тканевых фильтров и абсорберов. Химический — включает в себя абсорбцию, термическое и термокаталитическое сжигание.

Улавливание газообразных отходов преследует две основные цели — исключить их попадание в атмосферу и утилизировать уловленные вещества. Помимо этого все большее распространение в практике получает в дополнение к основной санитарная

очистка. Примером метода очистки газовых выбросов в производстве азотной кислоты является метод селективного разложения оксидов азота метаном или аммиаком до безвредных элементов: азота, воды, диоксида углерода.

Одна из важных и трудных задач экологической проблемы — это борьба с «тепловым загрязнением» водоемов и воздушного бассейна. Экологические требования неизбежно будут заставлять человека производить все более «чистую энергию», не оказывающую влияние на качество окружающей среды. В этом отношении наиболее показательна возможность использования водорода как перспективного топлива. Экологическая «чистота» водорода не вызывает сомнений, если учесть, что практически единственным продуктом его сгорания является вода³ и что в этом случае полностью отсутствуют характерные для углеводородных топлив загрязняющие атмосферу соединения типа диоксида углерода, диоксида серы и паров углеводородов. Кроме того, водород — это и достаточно калорийное топливо. По теплотам сгорания (34 ккал/г) он намного превосходит такие классические виды топлива, как углеводород (10 ккал/г) и древесины (4 ккал/г).

Однако успешное решение проблемы водородной энергетики связано с решением и ряда дополнительных задач, таких как:

- а) поиск и разработка первичных источников энергии, которые могут быть использованы для синтеза водорода;
- б) безопасность хранения, транспорта и распределения больших количеств газообразного водорода;
- в) эффективное преобразование энергии водорода при решении ряда конкретных энергетических задач.

Определенные успехи, достигнутые в этом направлении, позволяют надеяться, что водород действительно станет одним из важных источников энергии в будущем.

Материал, изложенный в данной главе, дает лишь общее представление о характере процессов, связанных с химической экологией. Вместе с тем в сочетании со специальной литературой он должен способствовать более глубокому пониманию вопросов, относящихся к проблеме окружающей среды.

³ При сгорании водорода на воздухе образуется и оксид азота (III) в ничтожно малых количествах.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро 23, 25, 41
 Аристотель 18 сл., 43
 Аррениус 26, 212 сл., 284
- Баландин А. А. 221
 Бальмер 48
 Бах Н. Н. 428
 Беккерель 44, 575
 Бергло 170
 Бертолле 23, 37, 199
 Берцелиус 30, 44, 105, 368
 Бирон Л. И. 96
 Бломстранд 368
 Бойль 21, 44, 69, 149
 Больцман 172
 Бор 26, 45 сл.
 Браун 194
 Бренстед 293, 309 сл.
 Броун 256
 Бройль, де 50 сл.
 Буслаев Ю. А. 368
 Бутлеров А. М. 26
- Вааге 26, 200
 Вальден 309
 Ван-дер-Ваальс 150
 Вант-Гофф 200, 212, 252, 283
 Вернадский В. И. 598, 600
 Вернер 26, 368 сл., 378
 Вин 295
 Вульф Г. В. 151
- Галилей 50
 Гельмгольц 327
 Генри 231
 Гепперт-Майер 100
 Гесс Г. И. 23, 164
 Гей-Люссак 23, 25, 149
Гейтлер 111
 Гиббс 26, 175, 264
 Глэдстон 71
 Гмелин 71
 Гофман 368
 Грем 368
 Гринберг А. А. 368
 Гульдберг 26, 200
 Гюккель 290 сл.
- Дальтон 23, 30, 37, 69, 23., 273
 Даниэль 333
 Дебай 131, 290 сл., 295
 Деберейнер 71
 Дебьер 575
 Деви 105
 Демокрит 19, 43
 Дирак 47
 Дюлонг 23, 25
 Дюма 71
- Звягинцев О. Е. 368
 Зоммерфельд 26, 50
 Зосима 20
- Иенсен 100, 368
- Канинциаро 23
 Кар 43
 Кекуле 26
 Клаузиус 170
 Ключковский В. М. 83, 90
 Кобозев Н. И. 356
 Кольрауш 287
 Коссель 105
 Кремер 71
 Кук 71
 Курнаков Н. С. 264 сл., 273, 368
 Кюри М. 575
 Кюри П. 575
- Лавуазье 22, 71
 Лайман 48
 Левкипп 19, 43
 Ленард 44
 Ленгмюр 106
 Ленсен 71
 Ле-Шателье 26, 194
 Ломоносов М. В. 22
 Лондон 111
 Лоренц 50
 Лоури 309 сл.
 Льюис 105 сл., 177, 293, 312 сл.
- Мариотт 149
 Менделеев Д. И. 26, 27, 69 сл., 157,
 235, 368
 Мейер 70 сл.
 Митчерлих 23, 25, 155
 Мозли 26, 82
- Нагаока 45
 Некрасов Б. В. 34, 92, 95
 Нернст 173, 333, 342
 Ньюлендс 70 сл.
 Ньютон 50
- Одлинг 71
 Опарин А. И. 13
 Оствальд 286
- Парацельс 21, 44
 Паули 62, 83
 Пашен 49
 Перкинс 106
 Петтенкофере 71
 Планк 46
 Платон 18
 Полинг 67, 111, 379

Пристли 22
Пруст 22
Пти 23, 25

Рауль 243
Резерфорд 45, 575, 582
Реми 582
Рендалл 293
Ридберг 49
Рихтер 23 сл.
Руденко А. П. 15

Семенов Н. Н. 225
Сиджвик 378 сл.
Содди 575
Спицын В. И. 368
Стойней 44

Тананаев И. В. 368
Тафель 355
Томсен 170
Томсон В. (Кельвин) 44
Томсон Дж. 44, 105

Усанович М. И.

Фарадей 23, 282

Флеров Г. В. 99
Фольмер 357
Франкланд 26
Фрумкин А. Н. 357

Хартри 47

Черняев И. И. 368, 377
Чугаев Л. А. 368

Шанкуртуа 70 сл.
Шарль 149
Шредингер 51
Шмидт 575
Шталь 22

Щукарев С. А. 96

Эйнштейн 32, 33
Эйринг 212
Эмпедокл 18
Энгельс 74
Эпикур 43

Якоби 333
Яцимирский К. Б. 368

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокатализ 222
 Адденд 367, 369
 Аденин 566
 Аденозиндифосфат 571
 Аденозинтрифосфат 571
 Азеотропная смесь 420
 Азиды 440
 Азот 435 сл.
 атмосферный 437
 галогениды 437
 круговорот в биосфере 601
 молекула 113, 436 сл.
 молярный объем 42
 оксиды 205, 435 сл., 440 сл.
 плотность 435
 получение 438
 радиус атома 435
 содержание в Земной коре 435
 соединения 436, 438
 сродство к электрону 435
 степени окисления 435
 температура кипения 435
 — плавления 435
 электроотрицательность 435
 энергетическая диаграмма 437
 энергия ионизации 435
 Азотистая кислота 442
 Азотистоводородная кислота 440
 Азотистые основания 566
 Азотная кислота 444 сл.
 Азотные удобрения 445
 Акварин 481, 484
 Аквокомплексы 372, 390
 Аккумуляторы 258 сл.
 свинцовый 470 сл.
 Акрилонитрил 10
 Активированный комплекс 210
 Активность 291 сл.
 Акцептор 391
 Актиний 504 сл.
 галогениды 507, 510
 гидроксиды 507
 комплексы 509 сл.
 минералы 509
 оксиды 507, 510
 период полураспада 509
 плотность 504
 радиус ионный 504
 — ковалентный 501
 содержание в Земной коре 504
 сродство к электрону 504
 степени окисления 504, 509
 сульфаты 507
 сульфиды 507, 510
 фториды 507
 электроотрицательность 504
 энергия ионизации 504
 Актиноиды 509
 Аланин 564
 Алебастр 433, 484
 Алмаз 135 сл., 154, 453 сл.
 кристаллическая структура 455
 применение 458
 Алхимия 20 сл.
 Альбандин 11
 Альфа распад 575
 Альфа-частица 575, 581
 Алюминий 472 сл.
 галогениды 474
 гидроксид 474
 оксид 10, 474
 плотность 472
 получение 475
 применение 476
 радиус ионный 472
 — ковалентный 472
 содержание в земной коре 472
 сродство к электрону 472
 степень окисления 472
 сульфат 283
 сульфид 474
 твердость 472
 температура кипения 472
 — плавления 472
 электроотрицательность 472
 энергия ионизации 472
 Алюмосиликаты 468, 472, 484
 Аметист 467
 Амидокомплексы 390
 Амидореакция 389
 Аминокислоты 564
 Аминокомплексы 388
 Аммиак 10, 436 сл.
 молекула 128 сл., 438
 молярный объем 42
 получение 439
 Аммиаки 372, 388
 Аммония гидрат 439
 — сульфат 283
 Амфотерные соединения 391
 Ангидрит 428, 482
 Анод нерастворимый 304, 334
 — растворимый 304 сл.
 Анортит 11
 Антисвязывающая орбиталь 119
 Апатит 445
 Аргон 409 сл.
 молярный объем 42
 Асбест 468
 Аскорбиновая кислота 567
 Аспаргин 564
 Аспаргиновая кислота 564
 Астат 415 сл.
 Атмосфера 559
 состав 605
 Атом 24

- строение 43 сл.
 Атомная единица массы 31
 — масса 30 сл.
 — система единиц 47
 Атомно-молекулярное учение 23 сл.
 Атомные орбитали 56 сл.
 Ауспенит 274 сл., 544
 Ацетаты 459
 Ацетонитрил 10
 Ацидокомплексы 373
 Аэрозоль 257
- Бальмера серия 48
 Барий 481 сл.
 гидрид 484
 гидроксид 484
 оксид 483
 пероксид 484
 плотность 481
 получение 485
 радиус ионный 481
 — ковалентный 481
 распространенность в природе 482
 соли 483
 сродство к электрону 481
 сульфид 484
 температура кипения 481
 — плавления 481
 титанат 514
 феррат 543
 хлорид 315
 электропроводность 481
 энергия ионизации 481
- Безотходная технология 616
 Белки 564
 Берилл 481, 484
 Бериллат-ион 483
 Бериллий 481 сл.
 гидрид 484
 гидроксид 484
 оксид 483
 плотность 481
 полимеры 483
 получение 485
 радиус ионный 481
 — ковалентный 481
 распространенность в природе 481
 сульфид 484
 температура кипения 481
 — плавления 481
 хлорид 114
 электропроводность 481
 энергия ионизации 481
- Бергло и Томсена принцип 170
 Бертоллиды 37
 Бета-распад 575 сл.
 Бетон 484
 Библиогазды 560, 563 сл.
 Биологическая форма движения 7
 Биомасса 600
 Биометаллы 560 сл.
- Биополимеры 15
 Биосфера 598 сл.
 Биофильные элементы 600
 Биохимическое потребление кислоро-
 да 616
 Биоэлементы 561 сл.
 Бойля-Марриотта закон 149
 Боксит 472
 Больцмана уравнение 172
 Большой взрыв 8
 Бор 472
 галогениды 474, 479
 карбид 465, 477
 оксид 474, 477
 пероксиды 477
 плотность 472
 получение 475
 применение 476
 радиус ионный 472
 — ковалентный
 содержание в Земной коре 472
 сродство к электрону 472
 сульфиды 474, 477
 твердость 472
 температура кипения 472
 — плавления 472
 электроотрицательность 472
 энергия ионизации 472
 эферы 478
- Боразол 479
 Бораны 478
 Бораты 477
 Борные кислоты 472, 477 сл.
 Боровский радиус 47
 Борорганические соединения 477
 Браунит 532
 Брожение 610
 Бром 415 сл.
 Бромоводород 207
 Бронзы 554
 Броуновское движение 256
 Бура 478
 Бурий железняк 540
 Буферная смесь 298
- Вакансия 36
 Валентное состояние 114
 Валентность 26
 — главная 369
 — побочная 364
 Валентные орбитали 123
 — электроны 111
 Валентных связей метод 107, 111 сл.,
 378 сл.
 Валин 564
 Ванадиевые кислоты 519, 521
 Ванадий 518 сл. см также Переход-
 ные элементы
 аквокомплекс 522
 гидроксид 522
 ионизационный потенциал 490

- нитрат 521
- нитрид 502
- окраска соединений 499
- оксиды 490, 499, 521
- оксоанионы 522
- пероксованадаты 522
- пированадаты 521
- плотность 494 сл., 518
- получение 490
- радиус атома 490 сл.
- ионный 518
- ковалентный 518
- содержание в Земной коре 518
- сродство к электрону 518
- степени окисления 490, 492, 518
- сульфат 522
- сульфиды 490
- твердость 494
- электродный потенциал 496 сл.
- электроотрицательность 518
- электропроводность 518
- энергия ионизации 518
- энтальпия гидратации иона 494, 496
- Ван-дер-Ваальса силы 139 сл.
- уравнение 151
- Вещества агрегатные состояния 148 сл.
- жидкое 155 сл.
- жидкокристаллическое 160 сл.
- твердое 151
- Вещество атомное 133 сл.
- ионное 138 сл.
- молекулярное 139 сл.
- типы связи 143 сл.
- Взаимодействие дисперсионное 139 сл.
- индукционное 139 сл.
- ориентационное 139 сл.
- Висмут 435 сл.
- галогениды 451
- гидрид 449
- оксиды 450
- оксоионы 453
- плотность 435
- полиморфизм 449
- радиус атома 435
- содержание в Земной коре 435
- соли 450
- сродство к электрону 435
- степени окисления 435
- сульфиды 451
- устойчивость гидридов 450
- электроотрицательность 435
- энергия ионизации 435
- Витерит 482
- Внутренняя энергия 162 сл.
- Вода 10, 37, 226, 413 сл.
- диаграмма состояния 269
- диссоциация 390
- ионное произведение 311
- константа автопротолиза 311
- координация молекула 389
- молекула 113 сл.
- переохлажденная 157
- радиолиз 594 сл.
- тяжелая 414 сл.
- электролит 389
- Водород 10, 411 сл.
- круговорот в природе 606
- молекула 111 сл., 118
- молярный объем 42
- пероксид 428, 617 сл., 620
- распространенность 606 сл.
- соединения 403 сл.
- Водородная единица 30 сл.
- связь 142
- энергетика 623
- Водородный показатель 297
- электрод 328 сл.
- Водородоподобный атом 60
- Волновая функция 51 сл.
- Вольфрам 523 см. также Переходные элементы
- атомный объем 494
- галогениды 503
- ионизационный потенциал 490 сл.
- карбиды 502
- комплексные соединения 500
- координационное число 501
- кристаллическая решетка 496
- окраска соединений 499
- оксиды 490, 499
- плотность 494 сл., 523
- получение 490
- радиус атома 490 сл.
- ионный 523
- ковалентный 523
- содержание в Земной коре 523
- сродство к электрону 523
- степени окисления 490, 492, 523
- структура 154
- сульфиды 492, 500
- твердость
- электродный потенциал 492 сл.
- электроотрицательность 523
- электропроводность 523
- энтальпия гидратации ионов 496
- Вольфрамит 523
- Вольфрамовая кислота 525
- Восстановители 320 сл.
- Восстановление 319 сл.
- Газ водяной 458
- генераторный 458
- Газы 149 сл., 181 сл.
- Галенит 454
- Галлий 472 сл.
- галогениды 474
- гидроксид 474
- оксид 474
- плотность 472 сл.
- получение 475
- применение 476

- радиус ионный 472
 — ковалентный 472
 содержание в Земной коре 472 сл.
 сродство к электрону 472
 твердость 472
 электроотрицательность 472
 энергия ионизации 472
 Галогениды 408 сл.
 Галогеноводороды 419 сл.
 Гальванический элемент 333
 Гаусманит 531 сл.
 Гафнаты 514
 Гафний 512 сл., см. также Переход-
 ные элементы
 атомный объем 494
 галогениды 514, 517
 гидроксиды 514
 ионизационный потенциал 491 сл.
 карбиды 502, 517
 комплексобразование 500, 514, 517
 координационное число 501
 кристаллическая решетка 496
 нитриды 502
 оксиды 490, 499, 513, 514, 517
 окраска соединений 499
 пероксокомплексы 522
 плотность 494 сл., 512
 получение 515
 применение 514, 517, 523
 радиус атомный 491
 — ионный 512
 — ковалентный 512
 реакции 517 сл.
 содержание в Земной коре 512
 сродство к электрону 512
 сульфиды 500
 твердость 494
 электроотрицательность 512
 электропроводность 512
 энергия ионизации 512
 Гашеная известь 484
 Гелий 8, 409 сл.
 — молярный объем 42
 Гель 258, 263
 Гем 15 сл.
 Гематит 540
 Гемоглобин 374, 570, 609
 Гемоцианин 570
 Геологическая форма движения 7
 Геосферы 559
 Германий 453 сл.
 галогениды 470
 гидриды 454 сл.
 гидроксиды 455, 468
 гидроксосоединения 468
 комплексные соединения 454
 модификации 454
 оксиды 451 сл., 470
 плотность 453
 получение 456
 применение 458
 радиус иона 453
 распространенность в природе 453
 решетка 454
 сродство к электрону 453
 степени окисления 453
 сульфиды 454, 470
 твердость 453
 хлориды 454 сл.
 электроотрицательность 453
 энергия ионизации 453
 Германиевая кислота 470
 Гесса закон 164 сл.
 Гетерогенное равновесие 189 сл.
 Гетерогенные реакции 226 сл.
 Гетерополианионы 448
 Гетерополиокислоты 375, 478
 Гетит 526
 Гиббса энергия 175
 Гибридизация 11, 114 сл., 379
 Гибридные орбитали 379
 Гидразин 440
 гидраты 440
 соли 440
 Гидратная изомерия 375
 Гидраты 235
 Гидриды 403
 Гидрозоль 257
 Гидрокомплексы 390
 Гидроксил 288, 10
 Гидроксиламин 440
 гидрат 440
 соли 440
 Гидроксоний 288, 356
 Гидролиз 299
 Гидросульфиты 431
 Гидросфера 599
 Гипс 428, 433, 484
 Главное квантовое число 53 сл.
 Глауберова соль 428, 433
 Глинозем 474
 Глицин 564
 Глюкоза 563
 Глюкопираноза 563
 Гниение 610
 Гомогенности область 37
 Горный хрусталь 467
 Горькая соль 428, 433
 Граничная поверхность 58 сл.
 Гранула 260 сл.
 Графит 453 сл., 458
 Гремучая кислота 463
 Гуанин 566
 Дальтониды 37
 Двойной электрический слой 327 сл.
 Двухромовая кислота 375
 Дезоксирибоза 566
 Дезоксирибонуклеиновая кислота 566
 Действие 46
 Дейтерий 8
 Дейтон 8, 581

- энергия ионизации 550
 Золь 257 сл.
 Зона 134 сл.
 — валентная 137
 — запрещенная 135 сл.
 — проводимости 137
 Зонная плавка 456
 Зонное строение 136 сл.
- Идеальный газ 150
 — раствор 177
 Известняк 462
 Изобарно-изотермический потенциал 175
 Изобарный процесс 164
 Изолированная система 162
 Изомерия геометрическая 376
 — ионизационная 375
 — координационная 376
 — метамерная 375
 — оптическая 376 сл.
 — пространственная 376
 — сольватная 375
 Изомеры ядерные 578
 Изоморфизм 155
 Изополикислоты 375
 Изотонический коэффициент 283
 Изотопный носитель 589
 Изотопный эффект 592 сл.
 Изоциановая кислота 10
 Изохорный процесс 164
 Изумруд 481, 484
 Ильменит 513
 Индикатор 297
 Индий 472 сл.
 галогениды 474
 гидриды 474
 оксид 474
 получение 475
 применение 476
 радиус ионный 472
 — ковалентный 472
 сульфид 474
 Инсектициды 466
 Интеграл перекрывания 109
 Ионизационная изомерия 375
 Ионизационный потенциал 64 сл.
 Ионизирующие излучения 594
 Ионная атмосфера 292
 — сила 293
 Ионное произведение воды 296 сл.
 Ионогены 308
 Ионосфера 599
 Ионофоры 308
 Иридий 546 сл., см. также Переходные элементы
 карбонил 547
 комплексобразование 547
 кристаллическая решетка 496
 оксиды 547
 радиус атома 491
 — ионный 546
 — ковалентный 546
 хлориды 547
 Иттербий см. Лантаноиды
 Иттрий 504 сл., см. также Переходные элементы
 галогениды 506 сл.
 гидриды 506 сл.
 гидроксид 506 сл.
 карбонат 506
 нитрат 506
 нитрид 506
 оксид 506 сл.
 получение 508
 применение 508
 сульфаты 506 сл.
 сульфиды 506 сл.
 фосфаты 506 сл.
- Иод 415 сл.
 кристаллическая структура 153
 Йодоводород 203 сл.
- Кадмий 554 сл., см. также Переходные элементы
 бромид 556
 гидрид 555
 гидроксид 555
 йодид 556
 комплексные соединения 555
 нитрат 556
 оксид 490, 555, 557
 получение 490, 556
 применение 557
 сульфат 556
 сульфид 555
 фторид 556
 хлорид 556
 цианид 556
 Калий 487 сл.
 гидрид 488
 гидроксид 488
 дихромат 528 сл.
 ион 568
 йодид 313
 карбид 488
 манганат 537
 нитрат 313
 нитрит 488
 оксид 488 сл.
 перманганат 537 сл.
 пероксиды 488 сл.
 сульфид 488
 феррат 488, 543
 Калифорний см. Actinoids
 Каломельный электрод 336
 Кальций 481 сл.
 азид 482
 гидрид 482, 484
 гидроксид 482, 484
 карбид 482

- оксид 482
 пероксид 484
 получение 485
 сульфид 484
 фосфат 445
 хлорид 235
 цианид 464
 Кальцит 482
 Карбамид 462
 Карбиды 464 сл.
 Карбоангидраза 571
 Карбонилы 460
 Карборунд 465
 Карналлит 482, 486
 Касситерит 454
 Каталаза 15 сл., 573
 Катализ 15, 218 сл.
 Катод 338
 Квант действия 46
 Квантовые числа 53 сл.
 Кварц 467
 Кварцевое стекло 467
 Киноварь 555, 557
 Кислород 424 сл.
 изотопы 425
 ионы 568
 круговорот 605
 лиганд 569 сл.
 молекула 568 сл.
 молекулярные орбитали 425
 молярный объем 42
 получение 425
 применение 426
 распространенность в Земной коре 605, 12
 Кислородная единица 31
 — электрод 329
 Кислота 309 сл.
 Клапейрона — Менделеева уравнение 150
 Кластеры 372
 Кластерные соединения 499
 Клатраты 409
 Ключковского правило 83, 90
 Коагуляция 259
 Кобальт 540 сл., см. также Переходные элементы
 борид 543
 бромид 541
 гидроксиды 541 сл.
 двойные соли 541
 карбид 543
 карбонат 541
 комплексные соединения 541
 нитрат 541 сл.
 оксиды 499, 541 сл.
 прусиды 541
 сплавы 544
 сульфаты 541 сл.
 сульфиды 500, 541
 фториды 541
 хлориды 541 сл.
 Коллоидные системы лиофильные 259, 262 сл.
 — лиофобные 259 сл.
 — необратимые 259
 — обратимые 259, 263 сл.
 — получение 262
 Коллоидное состояние вещества 256
 Колумбит 519
 Комплексные соединения 367 сл.
 внешнеорбитальные 380
 внутрикомплексные 374
 внутриорбитальные 380
 высокоспиновые 380
 инертные 389
 кластерные 372
 константа нестойкости 388 сл.
 лабильные 389
 многоядерные 375
 мостиковые 372
 низкоспиновые 380
 номенклатура 370 сл.
 хелатные 374
 химическая связь 378 сл.
 Комплексообразователь 367
 Компонент 229, 267
 Константа автопротолиза 311
 — гидролиза 300
 — диссоциации 187 сл., 191 сл., 285, 294, 387, 407
 — нестойкости 188, 387
 — равновесия 186 сл., 208
 — скорости реакции 200, 210 сл.
 — устойчивости 383, 388
 Константан 554
 Концентрация раствора 237 сл.
 молярная 180, 237 сл.
 молярная 180, 237 сл.
 нормальная 237
 процентная 237
 Координационная связь 378
 — теория 369 сл.
 — число 156
 Коррозия 360 сл.
 Корунд 11, 474
 Коэффициент активности 178 сл., 291
 — Вант-Гоффа 215
 — распределения 190
 — растворимости 230
 Кремневодороды 465 сл.
 Кремнезем 467
 Кремниевая кислота 261 сл., 466
 Кремний 453 сл.
 галогениды 466
 гидриды 454 сл.
 гидроксиды 455
 диоксид 467
 карбид 465
 комплексные соединения 454
 оксиды 10, 454
 силикаты 467 сл.

- сульфид 10, 454, 467
 хлорид 454
 Криолит 313, 472
 Криоскопия 248 сл.
 Криптон 409 сл.
 Кристалл 151
 Критическая температура 157 сл.
 — давление 157 сл.
 Ксенон 409 сл.
 молярный объем 42
 фториды 410
 Куприт 550
 Курчатовый 512 сл., 517
 идентификация 589 сл.
 получение 513
 степени окисления 513
 Кюри 588
 Кюри́й см. Actиноиды

 Лаймана серия 48
 Лакмус 297
 Лантан 504 сл., см. также Лантаноиды
 галогениды 506, 508
 гидриды 506
 гидроксиды 506 сл.
 карбонаты 506
 оксиды 506 сл.
 сульфаты 506 сл.
 сульфиды 506
 Лантаноиды 504 сл.
 Латушь 554
 Лед 11
 Ледебурит 274
 Ле Шателье — Брауна принцип 194
 Лиганд 16, 367, 369 сл., 385 сл., 389
 полидентантный 370
 трансвляние 377
 Лиозоль 257
 Ликвидус 271
 Литий 487 сл.
 галогениды 488 сл.
 гидратированный ион 487
 гидрид 488 сл.
 — молекула 130 сл.
 гидроксид 488
 карбид 489
 карбонат 489
 комплексные соединения 489
 нитрид 489
 оксид 488 сл.
 пероксид 488
 сульфат 489
 сульфид 488 сл.
 Литосфера 599
 Льюиса кислоты 520

 Магические числа 9, 100 сл.
 Магnezит 482
 Магнетит 11, 540
 Магний 481 сл.
 гидрид 484
 гидроксид 482, 484
 нитрид 482
 оксид 10, 482
 структура 154
 Магнитное квантовое число 53, 56
 Малахит 550
 Марганец 531 сл., см. также Переходные элементы
 бромид 535
 галогениды 533, 535
 гидроксиды 533, 535 сл.
 карбонат 534, 636
 карбонил 535, 540
 комплексные соединения 536
 нитрид 535
 оксиды 499, 532 сл., 535 сл.
 оксогалогениды 533
 сульфат 534, 536
 сульфид 535 сл.
 Массовая доля 237
 Массовое число 31
 Марганцевая кислота 532, 535, 537
 Марганцовый колчедан 531 сл.
 Марганцовый шпат 531 сл.
 Медь 550 сл., см. также Переходные элементы
 галогениды 551
 гидроксиды 551 сл.
 йодид 315
 карбонилгалогениды 552
 оксиды 551 сл.
 сульфаты 433, 551
 сульфиды 551
 Медный блеск 550
 Медный колчедан 428, 550
 Медный купорос 372, 554
 Мезоморфизм 160
 Мел 462
 Мельхиор 554
 Менделевый см. Actиноиды
 Металлы 139 сл.
 Металлопротеины 570
 Металлоферменты 570 сл.
 Метан 115 сл., 126 сл.
 Метанол 10
 константа автопротолиза 311
 Метиламин 10
 Метилацетилен 10
 Метилидины 10
 Механическая смесь 154
 Меченые атомы 592 сл.
 Миоглобин 570
 Мицелла 261, 263 сл.
 Молекулярность реакции 204 сл.
 Молекулярных орбиталей метод 107, 118 сл., 384 сл.
 Молибден 523 сл., см. также Переходные элементы
 галогениды 525

- гетерополианионы 531
 изополисоединения 531
 карбиды 502, 525
 карбонилы 526
 нитриды 525
 оксиды 499, 524
 пероксоединения 525, 531
 тиосульфаты 526
 Молибденовая кислота 525
 — синь 525
 Молибденовый блеск 523
 Моль 32 сл.
 Мольная доля 238
 Молярная масса 32
 — объем 41 сл.
 Монацит 508
 Мониторинг окружающей среды 614 сл.
 Мочевина 462
 Мрамор 462
 Муравьиная кислота 10, 460
 константа автопротолиза 311
 Мыло 263
 Мышьяк 435, 449 сл.
 галогениды 449 сл.
 гидрид 449
 гидроксиды 450
 оксиды 449 сл.
 сульфиды 436, 449 сл.
 Мышьяковая кислота 450
 Мышьяковистая кислота 450

 Надпероксиды 425, 427
 Напряжение разложения 354 сл.
 Насыщенный раствор 230
 Натрий 487 сл.
 азид 438
 амид 439
 галогениды 488
 гидрид 488
 гидроксид 488 сл.
 ион 568
 карбонат 313
 оксид 488
 сульфаты 283, 432
 сульфиды 488, 516
 триоксостаннат 468
 хлорид 36, 154, 283, 313, 315
 Нашатырь 440
 Негашенная известь 484
 Нейзильбер 554
 Нейтрон 576
 Необратимые реакции 209
 Неметаллы 136 сл.
 Неон 409 сл.
 Неорганический бензол 479
 Несвязывающая орбиталь 120
 Нестехиометрия 36
 Никель 540 сл., см. также Переходные элементы
 борид 544
 галогениды 541
 гидроксиды 541 сл.
 карбонаты 541
 карбонил 460
 комплексные соединения 541
 нитрат 541 сл.
 оксиды 36, 541 сл.
 сплавы 544
 сульфаты 542
 сульфиды 541
 Ниобий 518 сл., см. также Переходные элементы
 галогениды 520
 оксиды 499, 519
 Ниобиевая кислота 519
 Нитраты 442
 Нитриты 442
 Нитрификация 601
 Нитроглицерин 445
 Нитрозилхлорид 442
 Нитрозоний 441
 Нитроклетчатка 445
 Нитроний 443
 Ноосфера 600
 Нормальность 41
 Нормальные условия 41
 Нуклеиновые кислоты 565 сл.
 Нуклеотиды 565
 Нуклон 31

 Оболочечная модель ядра 100
 Обратимые реакции 207 сл.
 Объединенный газовый закон 150
 Озон 198 сл., 202, 426 сл., 613
 Озониды 425, 427 сл.
 Озонный слой 599 сл., 613
 Окисление 319 сл.
 Окислители 320 сл.
 Оксалаты 459
 Оксиды 405 сл.
 Окружающая среда 598, 611, 614
 Олеум 432
 Олово 453 сл.
 галогениды 470
 гидриды 454
 гидроксиды 468
 комплексные соединения 454
 оксиды 454 сл., 470
 сульфиды 454 сл., 470
 Оловянная кислота 457
 Орбиталь несвязывающая 386
 — перекрывание 108, 386
 — разрыхляющая 386
 — связывающая 386
 — энергия 386
 Орбитальное квантовое число 53, 55
 Осмий 546 сл., см. также Переходные элементы
 галогениды 548
 карбонил 548
 комплексные соединения 547

- оксиды 547 сл.
 сульфид 548
 Осмос 250 сл.
 Осмотическое давление 251
 Основание 309 сл.
 Основной закон химической кинетики 199 сл.
 Открытая система 162
 Относительная атомная масса 24
 Очистка газовых выбросов 622
 Охра 542
- Палладий** 546 сл., см. также **Переходные элементы**
 галогениды 548
 оксиды 547
- Параметры состояния** 162
Парниковый эффект 612
Парциальное давление 181, 243
Паста 258
Паули принцип 62, 83
Пашена серия 49
Пептидная связь 564
Пергидраты 472
Перенапряжение 354 сл.
Пересыщенный раствор 231
Переходные элементы 489 сл.
 атомный объем 494
 атомный радиус 490
 бориды 502
 водородные соединения 503
 галогениды 503
 интерметаллические соединения 498
 ионизационный потенциал 490
 карбиды 502
 каталитическая активность 498
 комплексные соединения 500, 503
 координационное число 501
 кристаллическая решетка 496
 нитриды 502
 окраска соединений 499
 оксиды 490, 499
 полиморфизм 495
 получение 490
 плотность 494 сл.
 содержание в природе 490
 сульфиды 490
 твердость 494
 электродный потенциал 496
 энтальпия гидратации ионов 496
- Период полураспада** 203, 578
Периодический закон 72 сл.
Периодичность внутренняя 96 сл.
 — вторичная 96 сл.
- Перлы буры** 478
Перовскит 11, 513
Пероксид водорода 15
Пероксидаза 573
Пероксиды 407 сл., 425 сл.
Пероксодисерная кислота 433
Персульфаты 433
- Пирит** 430, 432, 540
Пирролюзит 532, 535
Питьевая сода 462, 489
Платина 546 сл., см. также **Переходные элементы**
 галогениды 503
 комплексные соединения 547
 оксиды 499, 547
 хлорид 548
Платиноиды 546
Плотность вероятности 52
 — перекрывания 109, 119
Плутоний см. **Актиноиды**
Пневматическая химия 21
Поверхностная энергия 154
Полезная работа 163
Полигалогениды 372
Поликислоты 375
Полиморфизм 153 сл.
Полинуклеотиды 16
Полипептиды 16, 564
Полисахариды 16, 563 сл.
Полифосфаты 448
Полоний 424 сл.
Полуметалл 137
Полупроводник 137
Поляризация 340 сл.
Поляризуемость 140
Порфин 565
Постоянная Авогадро 32
 — Дирака 47
 — Планка 46
 — Ридберга 49
Поташ 462
Правило Вальдена 309
 — Вант-Гоффа 215
 — фаз 218, 264, 267 сл.
Принцип непрерывности 266
 — соответствия 266, 269
Произведение растворимости 188 сл., 192, 302 сл.
Протолитическая теория 389 сл.
Пьезоэлектрические свойства 467
- Равновесие** 389
 фаз 189
 смещение 190 сл.
Радиальная плотность вероятности 56 сл.
Радиоактивность 575
Радиоактивный индикатор 592 сл.
Радиолиз 594 сл.
Радиохимия 587 сл.
Радиус атома 63 сл.
Раствор 35, 229 сл.
 внедрения 236
 гипертонический 252
 гипотонический 252
 давление пара 238 сл.
 замещения 238
 идеальный 245 сл.

- изотонический 253
 физиологический 253
 Растворимость 230
 Растворитель 229 сл.
 амфитропный 310
 апротонный 310
 протогенный 310
 протофильный 310
 Реактив Фентона 620
 Реакция
 — амидо 390
 — гидроксо 390
 — диспропорционирования 325
 — механизм 389
 — параллельные 224
 — порядок 200
 — последовательные 224
 — протолитические 310 сл.
 — скорость 197, 389
 — Чугаева 546
 Ректификация 244
 Рениевая кислота 532
 Рений 531 сл., см. также **Переходные элементы**
 галогениды 533
 гидроксиды 533
 оксиды 533, 535
 сульфид 533
 Рибоза 566
 Рибонуклеиновая кислота 566
 Роданиды 464
 Родановодородная кислота 463
 Родий 546, см. также **Переходные элементы**
 аммиакаты 550
 галогениды 548
 оксиды 547
 Рубидий 487 сл.
 гидрид 488
 гидроксид 488 сл.
 пероксиды 488
 Рубин 474
 Рутений 547 сл., см. также **Переходные элементы**
 галогениды 548
 карбонил 547
 сульфид 548
 Рутил 513
 Ртуть 11, 554 сл., см. также **Переходные элементы**
 амальгамы 557
 галогениды 556
 гидриды 555
 комплексные соединения 555, 559
 нитраты 556
 оксиды 499, 555, 557
 сульфаты 556
 сульфиды 555
 цианиды 556
 Самарий см. Лантанонды
 Сажа 454
 Самоочищение водоемов 617 сл.
 Самопроизвольный процесс 170
 Сапфир 474
 Сахароза 205, 283
 Свинец 453 сл.
 бромид 315
 галогениды 470
 гидриды 454
 гидроксиды 455, 468
 оксиды 454 сл., 470
 сульфиды 454 сл., 470
 фторид 315
 хлорид 454
 Свинцовая кислота 470
 Свинцовый блеск 428
 Свободная энергия 174 сл.
 активации 210
 Связь водородная 140 сл.
 — двойная 111
 — дельта 109 сл.
 — длина 104, 109
 — ковалентная 143
 — одинарная 111
 — пи 385
 — сигма 385
 — тройная 111, 113
 — четверная 111
 Селен 333, 424 сл.
 оксиды 434
 Селениды 435
 Селенистая кислота 434
 Селеновая кислота 434
 Селеноводород 118
 Селитра 437, 445
 Сера 424 сл., 428
 диаграмма состояния 428
 круговорот в природе 603
 модификации 428
 оксиды 430 сл.
 очистка 429
 политионаты 431
 тиосоли 430
 Серебро 550 сл., см. также **Переходные элементы**
 бромид 551
 гидроксиды 552
 йодид 315, 551
 карбонилгалогениды 552
 комплексные соединения 550, 552
 оксиды 10, 551 сл.
 сульфат 432 сл.
 Серии 564
 Серная кислота 432 сл.
 гидраты 236
 константа автопротолиза 311
 Сернистая кислота 431
 Сероводород 10, 429
 молекула 118, 429
 Сероводородная кислота 429
 Сероуглерод 459, 462

- Сидерит 540
 Силаны 465
 Силикагель 468
 Силикаты 467 сл., 484, 486
 Силиконы 467
 Силициды 465
 Сильвин 468
 Сильвинит 486
 Сингония 152
 Синильная кислота 463 сл.
 Синтез химических элементов 8 сл.
 Ситаллы 468
 Скандий 504 сл., см. также Переходные элементы
 галогениды 506
 гидроксид 506 сл.
 оксиды 490, 507
 Скорость радиоактивного распада 578 сл.
 света 33
 химической реакции 197 сл., 389
 Сода 462
 Солидус 271
 Сольватация 307
 Сольваты 235
 Сопряженные реакции 224 сл.
 Состояние системы 162, 171
 Спин электрона 62 сл.
 Сплав Вуда 557
 Сподумен 487
 Спонтанное деление 576
 Сродство к электрону 64 сл.
 Сталь 35
 Стандартное состояние 166, 178 сл.
 Стекло 155 сл., 467
 Стекланный электрод 336 сл.
 Степень гидролиза 300 сл.
 — диссоциации 191 сл., 285
 — окисления 317
 — свободы 267 сл.
 Стехиометрия 23
 Стратосфера 599
 Стронцианит 482
 Стронций 481 сл.
 азид 482
 гидроксид 482
 гидрид 482, 484
 сульфид 484
 Структурная формула 112 сл.
 Сульфиды 429 сл.
 Сурьма 435, 449 сл.
 галогениды 451
 гидроксиды 450
 гидрид 449
 оксиды 450
 оксоионы 453
 сульфиды 436, 451
 Сурьмяная кислота 450
 Сурьмянистая кислота 450
 Суспензия 258
 Сухой лед 461
 Таллий 472 сл.
 галогениды 474
 гидроксид 474
 оксид 474
 сульфид 474
 Тальк 468
 Тантал 518 сл., см. также Переходные элементы
 водородные соединения 503
 галогениды 520, 522
 карбид 502
 нитрид 502
 оксид 519
 Танталаты 519
 Танталовая кислота 519
 Твердые растворы 236, 266 сл.
 Теллур 424 сл., 433 сл.
 оксиды 433 сл.
 Теллуриды 435
 Теллуристая кислота 434
 Теллуровая кислота 434
 Теллуриоводород 118
 Температурный коэффициент реакции 193, 215 сл.
 Теория кристаллического поля 381 сл.
 Термодинамическая активность 176
 — вероятность 171
 — система 162
 Термодинамическое равновесие 9, 185
 Термохимия 164 сл.
 Термохимические уравнения 165
 Тefлон 459
 Технециевая кислота 532
 Технеций 99, 531 сл., см. также Переходные элементы
 галогениды 533
 гидроксид 533
 карбонил 540
 оксид 532
 оксогалогениды 533
 Тинин 566
 Тирозин 564
 Тиокислоты 451
 Тиосерная кислота 204
 Тиосоединения 451
 Тиосоли 451, 453, 455
 Тиосульфат 593
 Тиоформальдегид 10
 Титан 512 сл., см. также Переходные элементы
 ацидокомплексы 517
 галогениды 516 сл.
 гидроксиды 514
 интерметаллиды 515
 карбид 514, 517
 комплексные соединения 514, 522
 нитраты 514
 оксиды 10, 499, 513 сл., 516 сл.
 пероксосоединения 516, 522
 Титанаты 514
 Титанилсерная кислота 516

- Титановая кислота 516
 Титр 238
 Топаз 467
 Топливный элемент 359 сл.
 Торий 509 сл.
 галогениды 510
 гидроксид 510
 йодат 510
 карбид 510
 сульфид 510
 Торит 509
 Трансвлияние 377
 Трансмутация 20
 Троилит 11
 Тройная точка 269
 Тропосфера 599
 Тяжелый шпат 428, 482
- Угарный газ 460, 610
 Углекислый газ 460, 612
 Углерод 453 сл.
 галогениды 454, 462, 466
 диоксид 460
 комплексные соединения 454
 круговорот в природе 602
 молекулярные орбитали 461
 оксид 10, 42, 454, 460
 сульфид 10, 454
 Углеродная единица 31
 Уголь 454
 Угольная кислота 462
 Удельная скорость 200
 Уксусная кислота 34, 459
 Уксусный альдегид 10
 Универсальная газовая постоянная 150
 Уравнение Аррениуса 212
 — Вант-Гоффа 252
 — Ерофеева 228
 — Нернста 333, 342
 — состояния 162
 — Тафеля 355
 — химической реакции 197
 — Яндера 228
 Уран 509 сл., см. также Актиноиды
 галогениды 510 сл.
 деление 586
 оксиды 10, 511
 пероксиды 512
 Уранаты 512
 Уранинит 505
 Урановая смолка 505
- Фаза 189, 267
 Фактор дисперсности 154 сл.
 Ферменты 222
 Ферриты 274 сл., 544
 Ферромагнетики 495
 Ферромарганец 534
 Феррохром 526
 Фигуративная точка 269
- Физическая форма движения 5
 Физико-химический анализ 264 сл.
 Флогистон 22
 Флюорит 482
 Формальдегид 10
 Формамид 10
 Форстерит 11
 Фосген 460
 Фосфаты 446, 448 сл.
 Фосфазены 447
 Фосфин 446
 Фосфоний 446
 Фосфор 435, 445 сл.
 белый 445 сл.
 галогениды 446 сл., 450, 593
 красный 446 сл.
 оксиды 446 сл.
 оксигалогениды 446
 сульфиды 436, 447
 Фосфориты 445
 Фосфорная кислота 447 сл.
 Фосфористая кислота 447
 Фосфорноватистая кислота 447
 Фотосинтез 607 сл.
 Фтор 415 сл.
 Фторсиликаты 4
 Функции состояния 163
- Халькогены 425
 Химизация 27
 Химическая кинетика 196 сл.
 — реакция 609
 — связь 104 сл.
 в комплексах 378
 донорно-акцепторная 106
 ионная 105, 130 сл.
 ковалентная 106, 112
 координационная 106
 кратность 122
 полярность 130 сл.
 теория 107
 — термодинамика 162 сл.
 — форма движения 5 сл.
 — эволюция 4 сл.
 — экология 598 сл.
- Химический индивид 6
 — состав атмосферы Венеры 14
 — состав атмосферы Земли 13
 — состав Земли 12
 — состав океана 13
 — элемент 21, 69 сл.
- Химическое вещество 4 сл., 10 сл.
 — взаимодействие 5 сл.
 — потребление кислорода 615
 — равновесие 184 сл., 193 сл.
- Хлор 415 сл.
 молекула 113
 оксоанионы 129 сл.
 Хлорный электрод 329
 Хлороводород 42, 415 сл.
 Хром 523 сл., см. также Переход-

- ные элементы
 галогениды 525
 карбиды 525 сл.
 карбонаты 529
 карбонил 460
 комплексные соединения 525, 528
 нитриды 525
 оксиды 499, 524, 528
 пероксосоединения 531
 сульфиды 524
 Хромистый железняк 523
 Хромовая кислота 525
 Хромовые квасцы 529
 Хромпик 529
 Хунда правило 63, 83
- Цезий 487 сл.
 гидрид 488
 гидроксид 488 сл.
 оксид 489 сл.
 пероксид 487, 489
 хлорид 154
- Целестин 482
 Цемент 484
 Цементит 274, 544
 Цепные реакции 225 сл., 428
 Циан 10
 Цианамид 464
 Цианиды 463
 Цианоацетилен 10
 Циановая кислота 463
 Циановодород 10
 Циановодородная кислота 463
- Цинк 554 сл., см. также Переход-
 ные элементы
 галогениды 556
 гидроксид 555
 нитрат 556
 оксид 555, 557
 сульфид 555
- Цинковая обманка 428
 Циркон 514
 Цирконий 512 сл., см. также Пере-
 ходные элементы
 галогениды 514
 гидроксиды 514
 интерметаллиды 515
 карбид 514
 комплексы 514
 оксиды 10, 514
- Цистеин 564
 Цитохром 573
- Число Авогадро 32
 — переноса 289, 309
 Чистота вещества 38
- Шарля — Гей-Люссака закон 149
 Шеелит 523
 Шпинель 11
 Шредингера уравнение 51 сл.
- Щавелевая кислота 459
- Эбуллиоскопия 248 сл.
 Эвтектические смеси 272
 Эйнштейний см. Актиноиды
 Эквивалент 39 сл., 282
 Электродная поляризация 340
 Электродный потенциал 326 сл.
 Электролиз 304, 350 сл.
 Электролитическая диссоциация 284:
 сл.
 Электролиты 281, 315 сл.
 Электропроводность 286 сл.
 Электрон гидратированный 595 сл.
 Электрона радиус 52
 Электроотрицательность 65 сл., 402
 Электрофоретический эффект 295
 Электрохимический ряд напряжений:
 330
 Элементарная реакция 201
 Энергия активации 212
 Энстантин 11
 Энтальпийная диаграмма 166 сл.
 Энтальпия 164 сл.
 — активации 211
 — гидратации ионов 402
 — образования 165 сл.
 — реакции 167
 — связи 167 сл.
 — сгорания 167
- Энтропия 170 сл.
 — активации 211
 — поток 173
 — производство 172 сл.
- Эсколаит 11
 Этанол 10
 Этиламин 189
 Этилен-радикал 10
 Эффект Вина 295
 Эффективный атомный номер 379
- Ядерные реакции 581 сл.
 Ядохимикаты 466
 Ятрохимия 21

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к третьему изданию	3
Глава 1. Химическая эволюция материи	4
Глава 2. Основные этапы развития химии	18
Глава 3. Количественные соотношения в химии	30
Глава 4. Строение атома	43
Глава 5. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева	69
Глава 6. Химическая связь	104
Глава 7. Строение вещества	133
Глава 8. Элементы химической термодинамики	162
Глава 9. Химическое равновесие	184
Глава 10. Основные представления химической кинетики	196
Глава 11. Растворы	229
Глава 12. Дисперсные системы	254
Глава 13. Физико-химический анализ	264
Глава 14. Электролиты	281
Глава 15. Окислительно-восстановительные реакции. Основы электрохимии	317
Глава 16. Комплексные соединения	367
Глава 17. Свойства элементов и их важнейших соединений	397
Глава 18. Бионеорганическая химия	560
Глава 19. Радиоактивность в химии	575
Глава 20. Химическая экология	598
Литература	624
Именной указатель	625
Предметный указатель	627

Учебное издание

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Зав. редакцией *Н. М. Глазкова*. Редакторы *О. В. Алентьева, Л. И. Чиркова*. Художественный редактор *Б. С. Вехтер*. Переплет художника *В. Б. Гордона*. Технический редактор *Г. Д. Колоскова*. Корректоры *Л. А. Айдарбекова, М. А. Мерецкова*

ИБ № 2735

Сдано в набор 08.09.89. Подписано в печать 27.02.89. Л-15065 Формат 60×90/16. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл.-печ. л. 40,0. Уч.-изд. л. 42,26. Тираж 20000 экз. Заказ 442 Изд. № 4472 Цена 1 р. 60 к.

Ордена «Знак Почета» издательство Московского университета.
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ.
119899, Москва, Ленинские горы.

